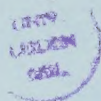


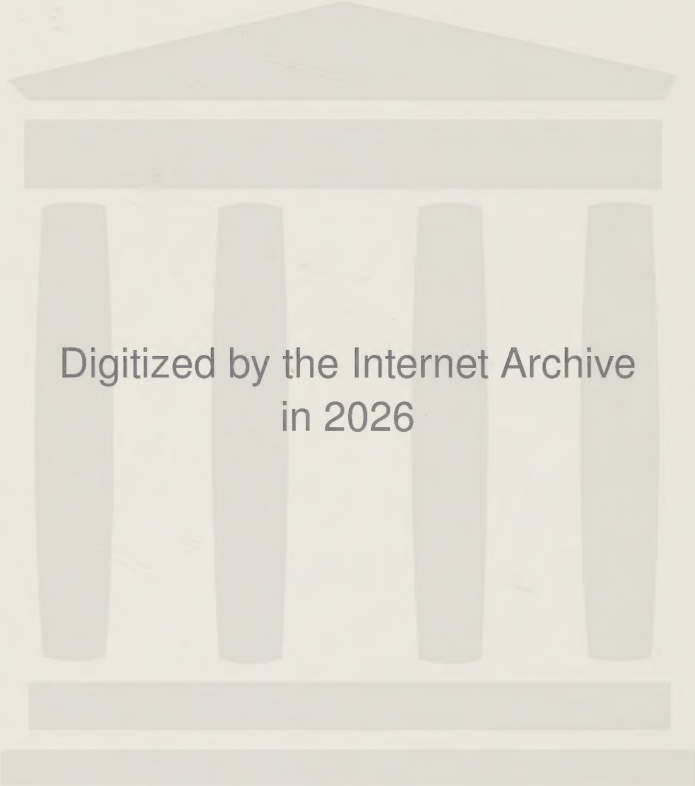
ZUR ABTRENNUNG VON FEINEN FESTSTOFFEN
AUS EINEM VISKOSEN SCHIEFERÖL MIT HILFE
DER ÜBERKRITISCHEN FLUIDEXTRAKTION

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt
von
DIETER STÜTZER

Erlangen 1983





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546228_0025

ZUR ABTRENnung VON FEINEN FESTSTOFFEN AUS EINEM VISKOSEN SCHIEFERÖL MIT HILFE DER ÜBERKRITISCHEN FLUIDEXTRAKTION

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt
von
DIETER STÜTZER

Erlangen 1983

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 25. 5. 1983

Tag der Promotion: 26. 7. 1983

Dekan: Prof. Dr. U. Zwicker

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Peter

Prof. Dr. H. Hofmann

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Peter am Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Herrn Prof. Dr. Peter danke ich sehr für die wissenschaftliche Betreuung und die große Unterstützung sowohl bei der Durchführung der Arbeit als auch bei ihrer schriftlichen Abfassung.

Meinem Kollegen, Herrn H. Marouschek danke ich herzlich für die uneigennützigte Erstellung der Auswertungs- und Zeichenprogramme.

Meinem früheren Kollegen, Herrn H. Kohmann danke ich für die vielen Diskussionen um thermodynamische Zusammenhänge und betriebstechnische Verhältnisse in einer überkritischen Fluidextraktion.

Den Angehörigen unserer Werkstatt danke ich für die stets bereitwillig durchgeführten Arbeiten bei dem Aufbau und bei der Instandhaltung der Versuchsanlage.

Erlangen, im Juli 1983

Dieter Stützer

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

	Seite
1. Einleitung	1
2. Verwendete Substanzen	6
3. Thermodynamische Grundlagen	8
3.1 Reine Stoffe	8
3.2 Binäre Systeme	9
3.3 Ternäre und pseudoternäre Systeme	10
3.4 Messung von Phasengleichgewichten	14
4. Vorversuche zur Entaschung des Schieferöls	30
4.1 Beladungsmessungen	30
4.2 Diskontinuierliche Abtrennung des Öls vom Feststoff in einer Kreuzstromextraktion	33
4.3 Aufschlammung des Extraktionsrückstandes	36
5. Konstruktion und Aufbau einer halbkontinuierlichen Versuchsapparatur	38
5.1 Allgemeines	38
5.2 Beschreibung der Versuchsapparatur	40
5.3 Frischgasversorgung und Gasversorgung während des Betriebes	42
5.4 Feedzugabe, Sumpfproduktentnahme und Produktentgasung	44
5.5 Vorrichtung zur Regeneration des Extraktionsmittels durch Druckabsenkung	46
5.6 Messung von Druck und Temperatur	47
5.7 Dichtemessung des Kreisgases	47
6. Ermittlung des Kreisgasvolumenstroms	51
7. Ermittlung der Sedimentationsgeschwindigkeit	56
8. Probenahme	58
9. Ermittlung der Lösegeschwindigkeiten	59
10. Halbkontinuierliche Kreuzstromextraktionen von Schieferöl mit überkritischem Propan und Toluol als Schleppmittel	64
10.1 Vorversuche zur Erzeugung von feststofffreiem Öl	64
10.2 Durchführung der halbkontinuierlichen Extraktionen	65

	Seite
11. Versuchsauswertung	74
12. Einfluß der Kreisgasgeschwindigkeit auf die Extraktion	80
13. Einfluß der Temperatur im Regenerator	97
14. Diskussion der Versuchsergebnisse	108
14.1 Die mittlere Beladung der Fluidphase in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Mischer	108
14.2 Sedimentationsgeschwindigkeiten der Feststoffteilchen in der Fluidphase des Mixers	110
15. Fehlerbetrachtung	112
15.1 Temperaturmessung	112
15.2 Druckmessung	112
15.3 Konzentrationsmessung	112
15.4 Fehler bei der Einstellung des ternären Anfahrzustandes im Abscheider	113
15.5 Fehler bei der Bestimmung des Gasraumanteils im Mischer bei Ende der Extraktion	113
15.6 Fehler bei der Ermittlung des Volumenstroms	113
16. Formelzeichen	115
17. Literaturverzeichnis	117
 Anhang	 120
Teil A I: Vollständige Tabelle der Versuchsergebnisse	121
Teil A II: Halbkontinuierliche Extraktion von Schieferöl mit reinem überkritischem Propan	124
Teil A III: Beispielrechnung für eine Probenahme	129
Teil A IV: Phasengleichgewichte	130
Teil A V: Konstruktionszeichnungen der Autoklaven	140
Teil A VI: Auswertungsprogramm INTGRL	147

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, den in einem viskosen Schieferöl suspendierten Feststoff durch überkritische Fluidextraktion möglichst quantitativ abzutrennen. Die feindispersen Feststoffteilchen haben Korngrößen zwischen 0,8 μm und 12 μm .

Vorversuche in einem 1 l Hochdruckautoklaven zeigen, daß sich bis zu 65 Gew.% Öl in überkritischem Ethylen bei 70 °C und 135 bar lösen. Bereits drei Minuten nach Abstellen des Hubrührers ist ein Teil der Fluidphase völlig frei von Feststoff.

In einer diskontinuierlichen Kreuzstromextraktion im Temperaturbereich 70 °C bis 130 °C und im Druckbereich von 135 bar bis 210 bar sind nach 13 Stufen mehr als 80 Gew.% des eingesetzten Öls völlig frei von Feststoff von der Suspension abgetrennt. Der feststoffreiche Extraktionsrückstand kann mit wässrigen Lösungen des pH-Werts 11 in eine fließfähige Suspension überführt werden.

Es wird eine halbkontinuierliche Versuchsanlage zur Kreuzstromextraktion von Schieferöl beschrieben, die aufgrund der Ergebnisse der Vorversuche konstruiert und aufgebaut ist. Die Apparatur hat ein Gesamtvolumen von 7,2 l, ein Betriebsvolumen von 4,85 l und ist auf einen Druck von 350 bar bei 300 °C ausgelegt. Sie besteht aus vier Autoklaven gleicher Bauart und Dimension, von denen einer, der als Mischer dient, mit einem Rührwerk ausgerüstet ist.

Für die Durchführung von Extraktionsversuchen ist die Kenntnis der betreffenden Phasengleichgewichte nötig. Deshalb werden die pseudobinären Systeme Öl-Propan bei 120 °C im Druckbereich 45 bar bis 335 bar und die pseudoternären Systeme Öl-Schleppmittel-Propan im Temperaturbereich 120 °C bis 220 °C bei 55 bar, 80 bar und 130 bar gemessen. Als Schleppmittel werden Toluol, Tetralin, Methyl-tertiär-butyläther und Plattformbenzin untersucht. Lösegeschwindigkeitsversuche zeigen, daß überkritisches Propan, das 12 Gew.% bis 15 Gew.% Toluol enthält, bei 120 °C

und 80 bar das Öl von allen untersuchten Lösungsmittelgemischen am **schnellsten** löst.

Die Durchführung der Extraktionsversuche wird beschrieben. Die Ergebnisse von acht repräsentativen und aussagefähigen Versuchsreihen werden dargestellt und diskutiert.

In den Versuchen sind

- 1) die Menge an eingesetztem Schieferöl,
 - 2) die Versuchsdauer,
 - 3) die Strömungsgeschwindigkeit des Extraktionsmittels und
 - 4) die Regeneriertemperatur
- variiert.

Mit Hilfe der halbkontinuierlichen Versuchsanordnung können etwa 77% des eingesetzten Öls völlig frei von Feststoff gewonnen werden.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit des feinverteilten Feststoffs in der fluiden Phase bei einer Beladung mit 42 Gew.% Öl und 15 Gew.% Toluol ist größer als 25m/d, wie die Experimente zeigen. Dieser Wert ist um zwei Zehnerpotenzen größer, als sich nach dem Stokesschen Gesetz ergibt. Die hohe Absetzgeschwindigkeit der Feststoffe wird auf starke Agglomeration zurückgeführt.

Bei der höchsten Strömungsgeschwindigkeit, die in dieser Arbeit angewendet wird, kann im Regenerator für den Kreisgasstrom das Phasengleichgewicht nur teilweise erreicht werden, während die Absetzgeschwindigkeit der Feststoffe vollkommen ausreicht.

Somit stellt sich überraschenderweise die Regenerierung des Kreisgases als kritischer Teilschritt des Verfahrens heraus.

Die Versuchsergebnisse zeigen ferner, daß niedrigere Regeneriertemperaturen und damit höhere Ölgehalte im regenerierten Kreisgas höhere Ausbeuten an Öl zur Folge haben. Der Grund dafür wird in einer gewissen Schleppmittelwirkung der im regenerierten Kreisgas in höherer Konzentration enthaltenen leichten Ölfraction gesehen.

1. Einleitung

Die Extraktion mit Hilfe von Extraktionsmitteln in der Nähe des kritischen Punktes wird heute in großem Maßstab untersucht /1, 2, 3, 4, 5, 6, 33/.

Gründe für die Untersuchungen sind folgende Vorteile gegenüber anderen Trennverfahren:

- 1) Substanzen im Temperaturbereich $0,8 < T_r < 1,5$ und im Druckbereich $0,5 < P_r < 3$ können erhebliche Mengen an schwerflüchtigen Stoffen lösen /7/. Durch Verwendung von Stoffen mit niedrigen kritischen Temperaturen können thermisch schonende Stofftrennungen durchgeführt werden.
- 2) Es ist möglich, Gemische aus schwerflüchtigen Stoffen unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur zu trennen.
- 3) Die unter Normalbedingungen gasförmigen Lösungsmittel können leicht aus Extrakt und Extraktionsrückstand zurückgewonnen werden.
- 4) In der Nähe des kritischen Zustands sind die Dichte und die Lösungseigenschaften von Fluiden stark von Druck und Temperatur abhängig. Infolgedessen ist es möglich, hohe Lösungsselektivität zu erzeugen. Die Steuerung der Lösungsselektivität, d. h. der Trennfaktoren durch die Wahl des Prozeßdruckes ist das charakteristische Merkmal des Verfahrens.

Die Grundlage für Trennprozesse mit Fluiden in der Nähe des kritischen Zustandes sind die betreffenden Hochdruck-Phasengleichgewichte. Experimentelle und theoretische Arbeiten dazu werden seit etwa 1950 verstärkt durchgeführt /8, 9, 10, 11, 12, 13/.

Der Zusatz von Schleppmitteln zum komprimierten Gas hat folgende Vorteile:

- 1) Die Löslichkeit der schwerflüchtigen Stoffe in der fluiden Phase wird erhöht. Entsprechend kann oft bei niedrigeren Betriebsdrücken gearbeitet werden.
- 2) Durch geeignete Wahl des Schleppmittels kann die



Selektivität bei der Trennung schwerflüchtiger Stoffgemische wesentlich verbessert werden.

- 3) Sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch die Druckabhängigkeit der Beladung der Gasphase mit schwerflüchtigen Stoffen wird durch das Schleppmittel wesentlich erhöht.

Wegen der hohen Temperaturabhängigkeit der Beladung ist die Regenerierung des Extraktionsmittels durch Temperaturerhöhung allein möglich /14, 15/.

Auch die Regenerierung durch Entspannung wird durch die Druckabhängigkeit der Beladung günstig beeinflusst.

Im folgenden soll als Gasphase die Phase mit der niedrigeren Dichte bezeichnet werden.

Hauptanwendungsgebiete der überkritischen Fluidextraktion sind heute:

- 1) Die Entkoffeinierung von Kaffee /30, 31, 32/.
- 2) Die Extraktion von Hopfen /29/.

Weitere Verfahrensvorschläge sind:

- 3) Gewinnung von Erdölprodukten /16/, Aufarbeitung von Top- und Vakuumdestillationsrückständen des Erdöls /17, 18/, Gewinnung von Öl aus Ölschiefern und Teersanden /19, 20, 27/, Aufbereitung von Altölen /6, 21/.
- 4) Extraktion von organischen Stoffen aus Kohle und Kohlenteer /22, 23, 24, 25, 26/.
- 5) Gewinnung und Weiterverarbeitung von Speiseölen und -fetten einschließlich ihrer Begleitstoffe /28/.
- 6) Gewinnung von Wirk- und Aromastoffen aus pflanzlichen Materialien /29/.

Ein weiteres Anwendungsgebiet für verdichtete überkritische Gase als Lösungsmittel ist die Fluidchromatographie /34/.

Bei der Gewinnung von Öl aus Ölschiefer fällt ein Produkt an, das bis zu 40 Gew.% feine Feststoffe im μm -Bereich

im viskosen Produkt enthält. Die Abtrennung der feinverteilten Feststoffe aus viskosen Medien wird hauptsächlich am Beispiel der Aufbereitung von Hydrierückständen und Ölen aus Teersanden und Ölschiefen betrieben.

Als mechanische Verfahren wurden bisher hauptsächlich Filtrieren und Zentrifugieren untersucht /38, 39/. So erfolgt die Fest-Flüssig-Trennung der Hydrierprodukte im CCL- ("Catalytic Coal Liquid") Verfahren der Gulf Research and Development Co. mit Hilfe von Anschwemm-Drehtrommelfiltern, im Synthoil-Prozeß des Bureau of Mines durch Zentrifugieren /45/. Hohe Druckwiderstände der Filterkuchen und teure Filtergewebe sowie große abrasive Wirkung der Partikeln an Zentrifugen und Hydrozyklonen machen die Trennung jedoch problematisch.

Ein Kostenvergleich zwischen Drehtrommel-, Plattenfilter- und Zentrifugenverfahren ist in /38/ enthalten. Danach ist der Einsatz von Drehtrommel-Filtriermaschinen am günstigsten.

Zur Entaschung von Schlämmen aus der Kohlehydrierung werden heute meist thermische und gekoppelte thermische und mechanische Trennverfahren angewendet. So erfolgt die Trennung im Exxon-Donor-Solvent-Verfahren sowie bei einem weiterentwickelten I.G.-Farben-Verfahren der Saarbergwerke durch Destillation /40/. Der Hauptanteil des Restschlammes wird zurückgeführt.

Untersucht wird auch die Abtrennung von Partikeln aus Lösungen von Vakuumdestillationsrückständen des Hydrierschlammes in Kresol und von Hydrierschlämmen in Kresol durch Flotation mit Stickstoff, Kohlendioxid und Luft bei erhöhten Temperaturen /47, 48/. Die Trennung verläuft nicht so weitgehend wie bei anderen Verfahren.

Die meisten der in den USA angewendeten Verfahren machen sich den Umstand zunutze, daß einerseits die Kohlehydrierprodukte Asphaltene enthalten, andererseits die Feststoffpartikeln von einer harzigen, hydrophoben Asphaltenschicht eingeschlossen sind. Durch Zugabe von organischen Lösungs-

mitteln können die Asphaltene aus der Ölphase ausgefällt und auf den Partikeloberflächen niedergeschlagen werden. Die Teilchen werden dadurch größer und agglomerieren verstärkt durch die harziger werdende Beschaffenheit der Oberfläche. Beide Effekte bewirken eine erhöhte Sedimentationsgeschwindigkeit /38, 49/.

Nach dem Verfahren der University of Utah wird das erhaltene synthetische Öl durch Waschen mit Aceton von der Restkohle getrennt /40/.

Nach dem Verflüssigungsverfahren der Lummus Co. werden dem Kohleöl wasserstoffreiche Verdünnungsöle vom Kerosin-Typ ("Promoter") im Bereich ihrer kritischen Temperatur bei erhöhtem Druck zugegeben. Die dadurch ausfallenden Asphaltene führen zur Agglomeration und Niederschlagung der Asche /41, 42/.

Ähnlich wird im "Consol Synthetic Fuel" (CSF)-Prozeß der Conoco Co. verfahren. Als Asphaltfäller werden hier paraffinische Lösungsmittel und leichte Kohlehydrierprodukte verwendet /43/.

Zur Entfernung des niedrigen Restaschegehalts (0,1 Gew.%) aus dem Produkt des SRC I-Prozesses der Pamco, USA durch Fällung wird ein paraffinisches Öl im Siedebereich 185 °C - 207 °C verwendet /44/.

Im Kohleverflüssigungsprozeß der Dow-Chemical Co. erfolgt die Trennung durch eine Gegenstrom-Wäsche des Hydrierschlamms mit Hexan bzw. einem Produktschnitt des Siedebereichs 50 °C - 75 °C /46/.

Neuere Arbeiten befassen sich mit der Sedimentation von asphaltenbehafteten Feststoffteilchen/38/.

Mit neuentwickelten Meßmethoden /50/ werden der Einfluß verschiedener Lösungsmittel als Asphaltfäller /51/, der Einfluß des Rührens /52/ sowie die Stabilität der Agglomerate untersucht /53/. Bei Lösungsmittel/Öl-Verhältnissen bis 0,5:1 im Volumen beträgt die maximale Sinkgeschwindigkeit 95 cm/h /50/, bei einem Verhältnis von 1:1 und definierten

Rührbedingungen 330 cm/h /52/.

Untersucht werden auch Verfahren, in denen grenzflächenaktive Eigenschaften der mineralischen und der mit organischem Material bedeckten mineralischen Phase ausgenützt werden /54, 55/. Durch Zugabe von in organischen Lösungsmitteln aufgelösten Tensiden wird die organische Schicht um die Feststoffteilchen angelöst. Dadurch werden die Oberflächen hydrophiler und die Teilchen so in die Lage gebracht, in eine zweite, meist wässrige Phase überwechseln zu können. Diese bildet mit der Ölphase dann eine Emulsion, die leicht getrennt werden kann.

Wenn die Korngrößenverteilung festliegt, ist die Sedimentationsgeschwindigkeit im wesentlichen eine Funktion des Dichteunterschieds zwischen Partikel und Flüssigkeit sowie der Zähigkeit der Flüssigkeit. Der Dichteunterschied kann vergrößert und die Zähigkeit vermindert werden, wenn anstatt einer Flüssigkeit ein Fluid im Bereich des 0,8 - 1,5-fachen der reduzierten Temperatur und des 0,5 - 3-fachen des reduzierten Drucks verwendet wird. Dann beträgt die Dichte des Fluids etwa 60 % einer Flüssigkeitsdichte und die Zähigkeit 1 - 5% einer Flüssigkeitszähigkeit /1, 56, 57, 58/.

Diese Eigenschaften sind zum Teil im "Critical Solvent Deashing"(CSD)-Verfahren von Kerr McGee berücksichtigt /59, 60/. Verwendet werden vorwiegend leichte Aromaten im Bereich ihrer kritischen Temperatur. Kohlehydrierschlämme und Schieferöl werden bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur bei 200 °C - 300 °C und oberhalb des kritischen Drucks im Bereich von 35 bar - 140 bar in flüssigen leichten Aromaten gelöst. Die Feststoffteilchen werden durch Sedimentation abgetrennt. Die Trennung des Öls vom Lösungsmittel erfolgt durch Temperaturerhöhung auf 300 °C - 450 °C und Druckabsenkung. Das Produkt enthält noch zwischen 0,1 und 0,5 Gew.% Feststoff.

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob es möglich ist, die feinverteilten Feststoffteilchen mit Hilfe

der überkritischen Fluidextraktion unter Einsatz eines Schleppmittels abzutrennen.

2. Verwendete Substanzen

Das im folgenden als Schieferöl bezeichnete Produkt wurde durch eine Schwelung nach dem LURGI-Ruhrgas-Verfahren aus marokkanischem Ölschiefer gewonnen. Es enthält 25-30Gew.% Feststoff.

Der Ölanteil kann wie folgt charakterisiert werden:

Siedebereich bei Normaldruck: ca. 200 °C - 360 °C;

Mittleres Molekulargewicht: 350 g/mol

Elementaranalyse: 85,6 Gew.% C, 10,5 Gew.% H, 2,2 Gew.% N,
0,9 Gew.% O, 0,8 Gew.% S;

Für den Feststoff wurde die Partikelgrößenverteilung gemessen. Für die Messung wurde ein Zählverfahren mit dem Partikelgrößenzählgerät Carl Zeiss TGZ 3 herangezogen. Geeignete Verfahren /62/ konnten nicht angewendet werden, da die dafür nötigen Geräte nicht vorhanden waren.

Aus den fotografischen Aufnahmen war zu erkennen, daß die kleinste Partikelabmessung bei 0,8 µm, die größte bei ca. 13 µm liegt.

Die erhaltene Massensummenverteilung der Feststoffe in der Schieferöl-Suspension ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Als Schleppmittel wurde Reintoluol der Firma ARAL, Duisburg verwendet.

Als Gas wurde technisches Propan der Firma Tyczka verwendet. Es enthält bis zu 5 Gew.% eines Gemisches aus n-Butan und i-Butan.

Für Phasengleichgewichtsmessungen wurde Plattformbenzin ("Powerformat") der Firma Esso verwendet. Der Siedebereich des Benzins liegt zwischen 72 °C und 200 °C.

Das ebenfalls von Esso zur Verfügung gestellte LPG ("Liquefied Petroleum Gas") enthält 46 Gew.% Propan,

20 Gew.% i-Butan und 34 Gew.% n-Butan.

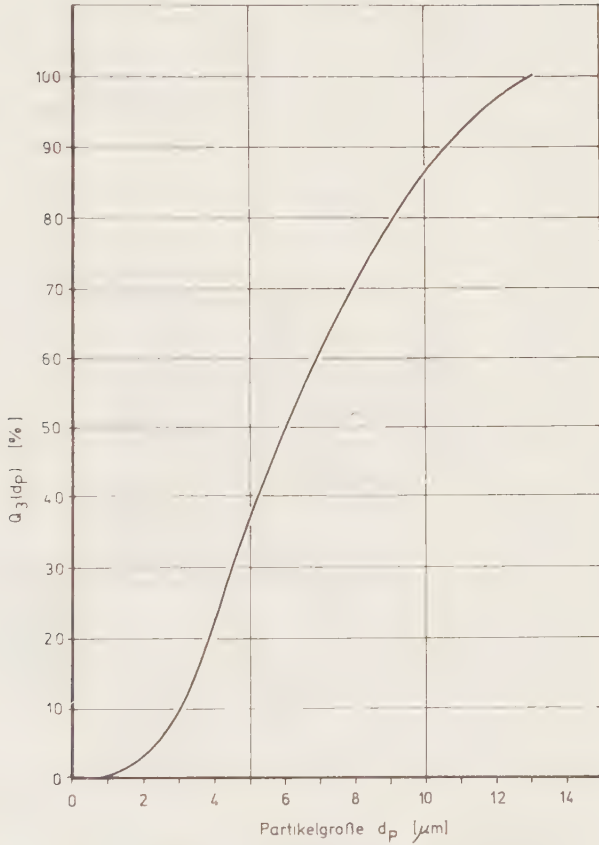


Abb. 1 Massensummenverteilung des Feststoffs in der Schieferöl-Suspension

3. Thermodynamische Grundlagen

3.1 Reine Stoffe

Zunächst sei das Phasenverhalten eines reinen Stoffes betrachtet.

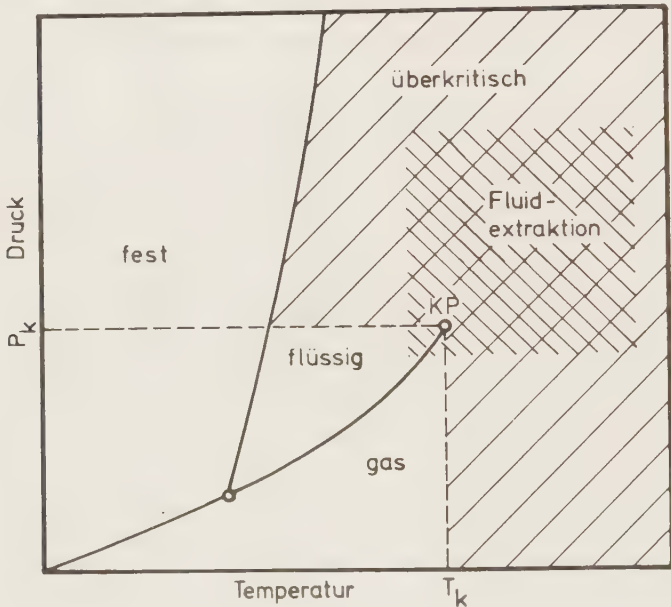


Abb. 2 Druck-Temperatur-Zustandsdiagramm

In Abb. 2 sind die Sublimationsdruck-, Schmelzdruck- und Dampfdruckkurven eines reinen Stoffes aufgetragen. Die Dampfdruckkurve endet im kritischen Punkt.

Ein Stoff kann als überkritisch angesehen werden, wenn seine Temperatur $T > T_{\text{krit}}$ und/oder der Druck $P > P_{\text{krit}}$ ist.

Das überkritische Gebiet ist durch die Schmelzdruckkurve, den kritischen Druck und die kritische Temperatur begrenzt und durch weite Schraffierung gekennzeichnet. Das Zustandsgebiet, das für die Fluidextraktion in der Nähe des kritischen Zustandes hauptsächlich in Frage kommt, ist durch enge Schraffur gekennzeichnet.

3.2 Binäre Systeme

Bei Gemischen mit zwei Komponenten kommt zur Beschreibung des Phasenverhaltens die Konzentration als dritte Variable zu den Zustandsgrößen Druck und Temperatur hinzu.

Abb. 3 zeigt das Phasendiagramm für binäre Systeme mit geschlossener kritischer Kurve /63/:

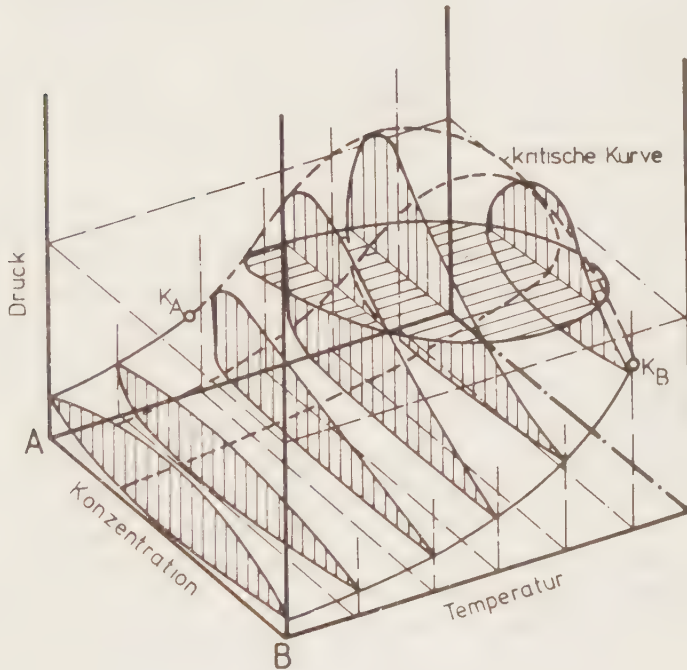


Abb. 3 P-T-x-Diagramm eines binären Systems mit vollständiger Mischbarkeit und geschlossener kritischer Kurve

Das Diagramm zeigt die Dampfdruckkurven für die leichterflüchtige Komponente A und die schwererflüchtige Komponente B, die in den kritischen Punkten K_A und K_B enden. Bei Überschreiten der kritischen Temperatur der Komponente A

löst sich die bis dahin geschlossene P-x-Isotherme von der Seite der reinen Komponente A ab und bildet eine geschlossene Schleife. Der kritische Punkt des binären Systems liegt an der höchsten Stelle der Schleife. Die Verbindung aller kritischer binärer Punkte liefert die kritische Kurve. Der kritische Druck steigt zunächst mit zunehmender Temperatur an, durchläuft ein Maximum und fällt dann wieder bis zum kritischen Druck der Komponente B ab. Die Höhe des Maximums ist durch das Verhältnis der kritischen Temperaturen der reinen Stoffe bestimmt. Der Schnitt bei konstantem Druck zeigt eine geschlossene T-x-Isobare für den Fall, daß beide Komponenten überkritisch sind.

3.3 Ternäre und pseudoternäre Systeme

Zur Beschreibung ternärer Phasengleichgewichte ist das Gibbssche Dreiecksdiagramm geeignet. In den Abbildungen 4 und 5 soll A die schwerflüchtige, B die mittelflüchtige Komponente und C das überkritische Gas darstellen.

In Abb. 4 sind für eine konstante Temperatur Phasengleichgewichte bei verschiedenen konstanten Drücken dargestellt. Die Mischungslücke des binären Systems B-C verschwindet bereits bei niedrigeren Drücken als die des Systems A-C.

In Abb. 5 sind für konstanten Druck Phasengleichgewichte bei verschiedenen konstanten Temperaturen dargestellt. Das binäre System B-C enthält eine geschlossene Mischungslücke mit unterem und oberem kritischen Entmischungspunkt. Die Mischungslücke des ternären Systems zwischen A und C wird mit steigender Temperatur zunächst größer, bis auch zwischen B und C eine Mischungslücke entsteht. Bei Temperaturen oberhalb der oberen kritischen Entmischungstemperatur des Systems B-C liegt wieder nur eine Mischungslücke im System A-C vor, die mit zunehmender Temperatur kleiner wird.

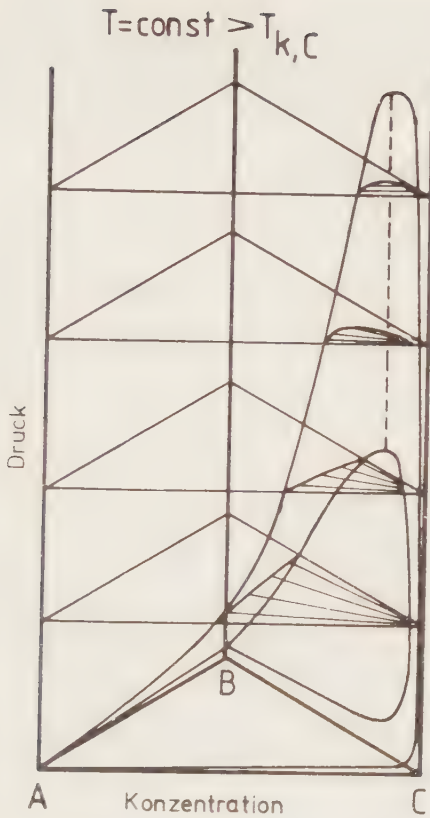


Abb. 4 P-x-Diagramm eines ternären Systems der Zusammensetzung schwerflüchtiger Stoff-Schleppmittel- überkritisches Gas

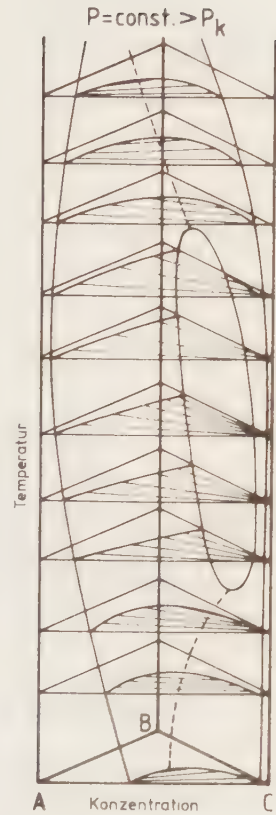


Abb. 5 T-x-Diagramm eines ternären Systems der Zusammensetzung schwerflüchtiger Stoff-Schleppmittel- überkritisches Gas

Die grundlegende Idee für die Entaschung besteht darin, bei niedriger Temperatur Öl unter Bedingungen zu lösen, bei denen das Gemisch aus Öl, Schleppmittel und Gas einphasig ist (siehe Abb. 6):

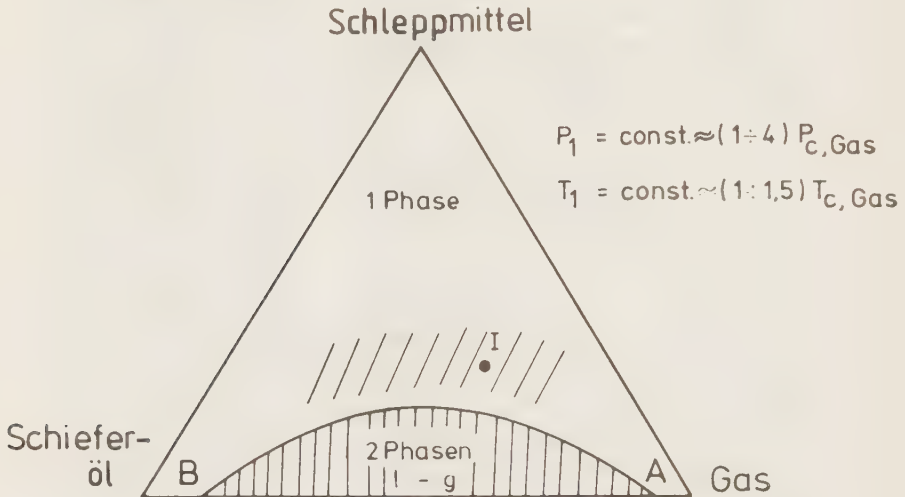


Abb. 6 Phasendiagramm des Systems Schieferöl-Schleppmittel-Gas unter den Bedingungen bei Lösen des Öls

Es können dann hohe Ölkonzentrationen in der gasförmigen Phase erhalten werden, wie aus Abb. 6 ersichtlich ist. Der vorzugsweise für die Beladung im praktischen Betrieb geeignete Konzentrationsbereich ist durch Schraffur gekennzeichnet. Als Beispiel ist hier mit I ein für die Auflösung des Schieferöls in der gasförmigen Phase geeigneter Zustandspunkt eingetragen. Die Feststoffphase kann vernachlässigt werden, weil der Feststoff weder im Öl noch in der fluiden Phase löslich ist.

Die Regeneration des Lösemittels kann bei konstantem Druck erfolgen, wenn sich die Mischungslücke durch Temperaturerhöhung so weit ausdehnt, daß der Lösungspunkt (z.B. I in Abb. 6) in das Zweiphasengebiet zu liegen kommt, wie aus Abb. 7 ersichtlich ist.

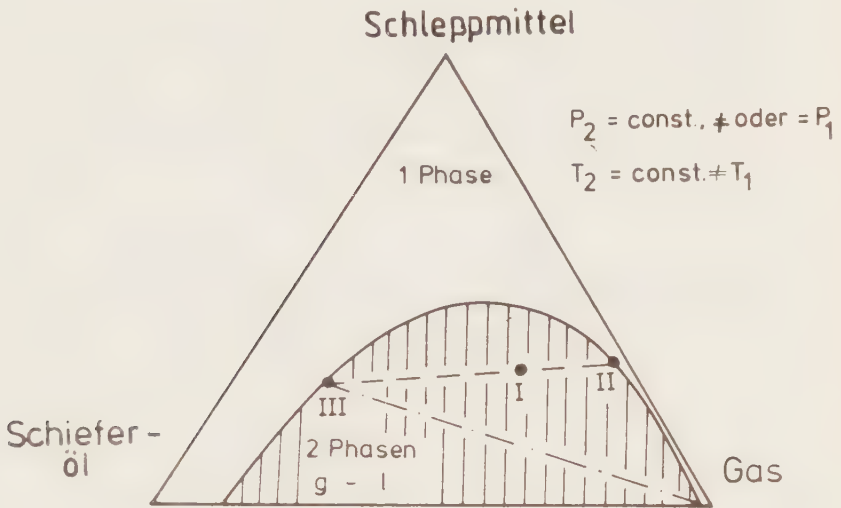


Abb. 7 Darstellung der Regeneration des Lösemittels

Es entsteht dann eine Gasphase mit niedrigem Ölgehalt II und eine flüssige Phase mit hohem Ölgehalt III.

3.4 Messung von Phasengleichgewichten

Für die Messung von Phasengleichgewichten mußte zunächst feststofffreies Öl gewonnen werden, da der hohe Feststoffanteil im Schieferöl zur Verstopfung der Probenahme-kapillaren führte.

Die Einzelheiten der Herstellung des feststofffreien Öls sind im Anschluß an die Beschreibung der Versuchsapparatur näher erläutert.

Die Phasengleichgewichte wurden mit Hilfe eines 0,5 l-Schüttelautoklaven bestimmt (siehe Abb.8).

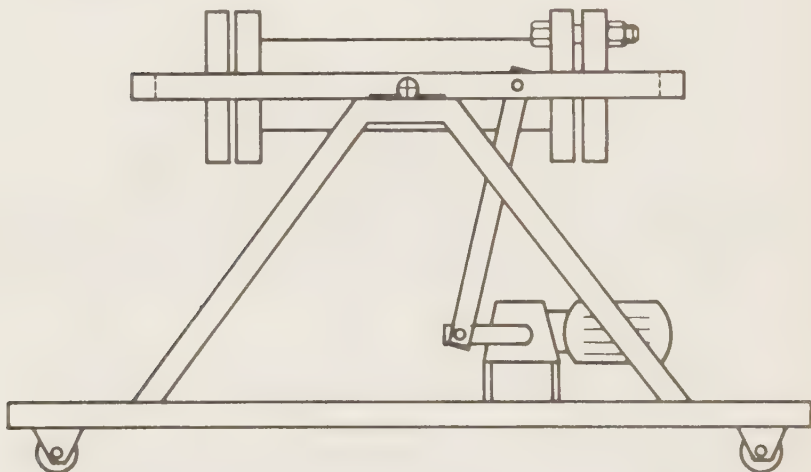


Abb.8 Schüttelautoklav

Der Autoklav hat einen Innendurchmesser von 35 mm und ist 580 mm lang. Er enthält einen Metallzylinder von 30mm Länge und 30 mm Durchmesser. Der Zylinder ist in Längsrichtung sechs mal durchbohrt. Der Bohrungsdurchmesser beträgt 8 mm.

Bei jeder Schüttelbewegung fährt der Zylinder hin und her und bewirkt dadurch eine intensive Durchmischung des Autoklaveninhalts.

Der Autoklav ist in einem beweglichen Schwingrahmen aufgehängt. Der Schwingrahmen wird durch eine Pleuelstange, die mit einer Exzenterstange am Motor beweglich verbunden ist, jeweils um 30° nach oben und unten aus der Horizontalen ausgelenkt. Als Antriebsmotor dient ein zweifach untergesetzter Drehstrom-Schneckengetriebemotor, der 18 Upm an der Arbeitswelle erzeugt.

Nach Einstellen des Gleichgewichts wurde der Autoklav in Schräglage gebracht und aus der Gas- und Flüssigphase eine Probe gezogen.

Zur Probenahme diente eine Kapillare, die in die Entnahmelleitung eingezogen war, um das Totvolumen möglichst gering zu halten.

Zur Messung des Gasanteils einer Probe diente eine volumetrische Apparatur /69, 65/. Sie ist in Abb. 9 dargestellt.

Mit Hilfe der Vakuumpumpe 8 wird über den Dreiwegehahn 10 die Apparatur bis zum Bypasshahn 11 und dem Absperrhahn 12 evakuiert. Die Messung des Druckes im Bereich 2 Torr bis 760 Torr erfolgt mit dem U-Rohr-Manometer 4, die Messung des Druckes im Bereich 0,001 Torr bis 2 Torr mit dem Kompressionsvakuummeter 5. Die genaue Druckmessung ist zur Ermittlung der Leckrate der Apparatur nötig.

Durch Öffnen des Ventils 2 strömt die Probe in die Kühlfallen 3. Hier kondensieren Öl und Schleppmittel.

Bei hohem Gasgehalt der Probe wird nach Erreichen des Druckausgleiches am U-Rohr-Manometer der Bypasshahn 11 geöffnet. Dadurch strömt Gas in die Büretten 7, die zu Beginn des Versuches mit Absperrflüssigkeit gefüllt sind. Bei Gasen wie Propan, die in Wasser praktisch unlöslich sind, diente Wasser als Absperrflüssigkeit.

Nach Entnahme einer ausreichenden Probemenge wird das Ventil 2 geschlossen.

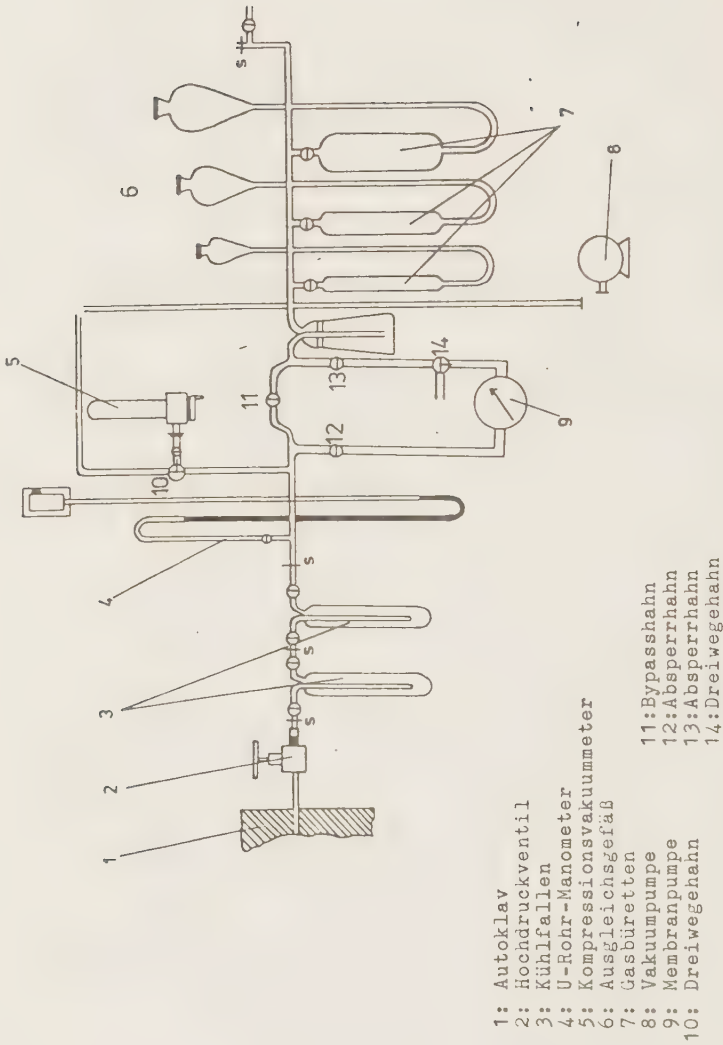


Abb. 9 Volumetrische Analysenapparatur zur Messung des Gasanteils einer Probe

Über den Dreiwegehahn 14 wird mit Hilfe der Membranpumpe 9 das Rohrleitungsstück zwischen Hahn 12 und Membranpumpe evakuiert. Dann wird durch Schließen des Hahns 14 und Öffnen der Hähne 12 und 13 das noch in der Apparatur befindliche Gas in die Büretten gepumpt.

Mit Hilfe der geeichten Büretten 7 und der Messung des Drucks kann die Gasmenge bestimmt werden.

In Vorversuchen wurden zwei pseudoternäre Phasengleichgewichte im System Schieferöl-Toluol-Propan mit einem Öl, das durch eine weniger weitgehende Extraktion gewonnen wurde, bestimmt. Die Bedingungen waren 80 bar und 120 °C und 170 °C. Das mittlere Molekulargewicht dieses Öls betrug 285 g/mol.

Das bei vollständiger Extraktion und für die Phasengleichgewichtsmessungen benützte Öl hatte ein mittleres Molekulargewicht von 276 g/mol.

Die Meßergebnisse der beiden pseudoternären Phasengleichgewichte sind im Anhang unter den Abbildungen 71 und 72 wiedergegeben. Diese orientierenden Gleichgewichte waren die Grundlage für die Gewinnung einer repräsentativen Ölprobe mit Hilfe der später beschriebenen Apparatur.

Um den Einfluß des Molgewichtes auf die Phasengleichgewichte zu untersuchen, wurde ein Teil des feststofffreien Öls in Fraktionen aufgeteilt, deren mittlere Molgewichte von 238 g/mol bis 315 g/mol variierten.

Die Ergebnisse dieser Phasengleichgewichtsmessungen mit diesen Fraktionen im binären System mit Propan sind in den Abbildungen 10 bis 13 wiedergegeben.

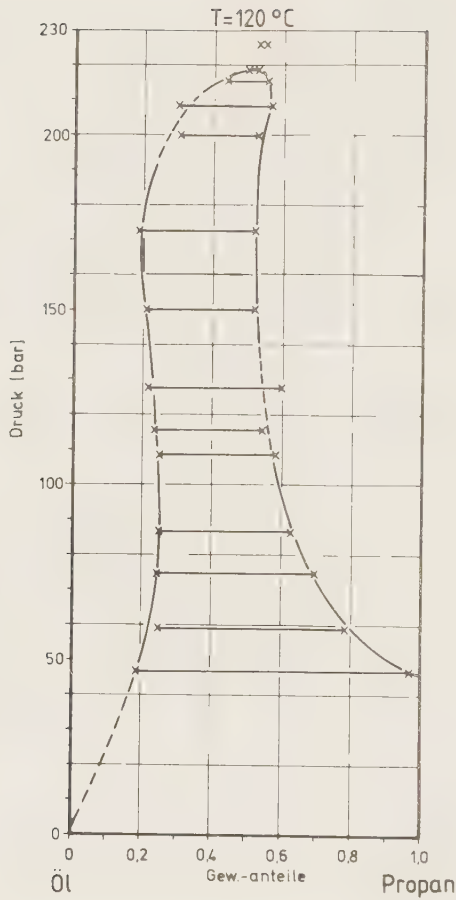


Abb. 10 Phasengleichgewicht des Systems Öl ($\overline{MG}=276\text{ g/mol}$)-Propan bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$

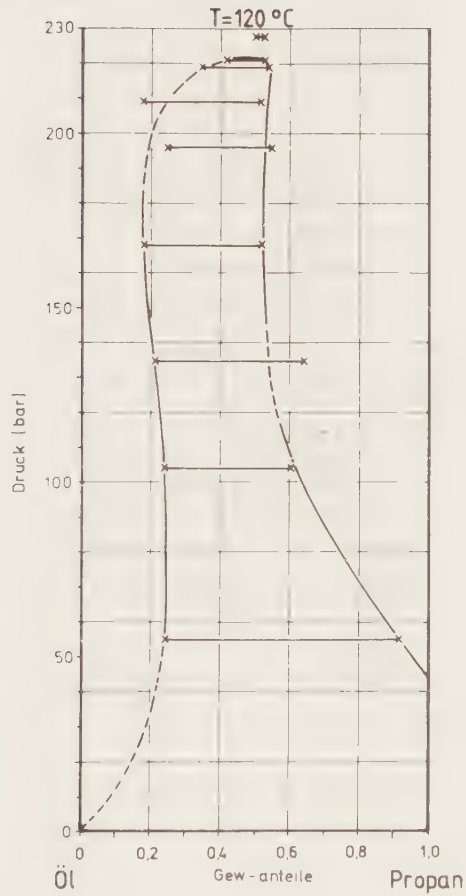


Abb. 11 Phasengleichgewicht des Systems Öl ($\overline{M}_G=267\text{ g/mol}$)-
Propan bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$

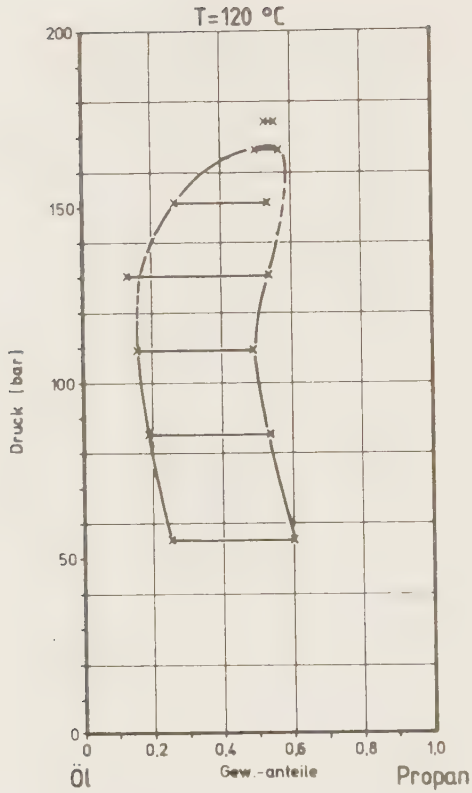


Abb. 12 Phasengleichgewicht des Systems Öl ($\overline{M}_G = 238\text{ g/mol}$)-
Propan bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$

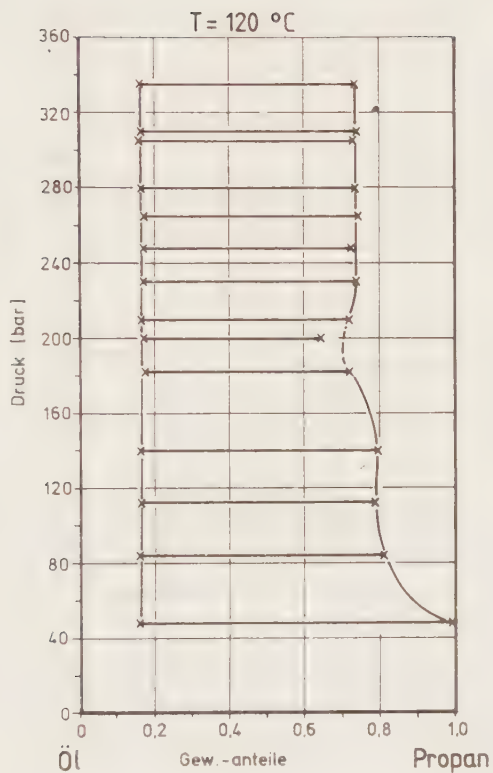


Abb. 13 Phasengleichgewicht des Systems Öl ($\overline{MG}=315\text{ g/mol}$)-Propan bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$

Abb. 10 zeigt das Phasengleichgewicht der Fraktion mit dem mittleren Molekulargewicht von 276 g/mol mit Propan bei 120 °C. Das binäre System zeigt eine Mischungslücke mit einer Einschnürung im Gebiet von 120 bar. Es wird bei 220 bar einphasig.

Abb. 11 zeigt ein Phasengleichgewicht, dessen schwerflüchtige Komponente ein etwas kleineres mittleres Molekulargewicht von 267 g/mol besitzt. Die geringe Verminderung des Molekulargewichts verursacht keine wesentliche Veränderung der Binodalkurve.

In Abb. 12 ist das Phasengleichgewicht mit einer Fraktion des mittleren Molekulargewichts von 238 g/mol dargestellt. Das Molgewicht ist gegenüber den beiden vorigen Systemen deutlich vermindert. Das Zweiphasengebiet ist bei tiefen Drücken kleiner. Der kritische Druck ist um ca. 50 bar vermindert.

In Abb. 13 ist das Phasengleichgewicht mit der schwersten Fraktion des Molekulargewichts 315 g/mol dargestellt. Der flüssigseitige Ast der Gleichgewichtskurve zeigt einen bemerkenswert geraden Verlauf. Das System hat eine wesentlich breitere Mischungslücke als die anderen Systeme mit Ölen niedrigeren Molgewichts. Das System ist bei 335 bar noch zweiphasig. Bei höheren Drücken konnte nicht gemessen werden, da die verwendete Propanpumpe nur bis 325 bar ausgelegt war und eine andere nicht zur Verfügung stand.

In Abb. 14 ist die Dichte des pseudobinären Systems Öl-Propan bei 120 °C und 150 bar in Abhängigkeit vom Ölgehalt in der Fluidphase dargestellt. Bei einem Ölgehalt von ca. 50 Gew.% steigt die Dichte auf einen Wert nahe bei 0,7 g/cm³ an.

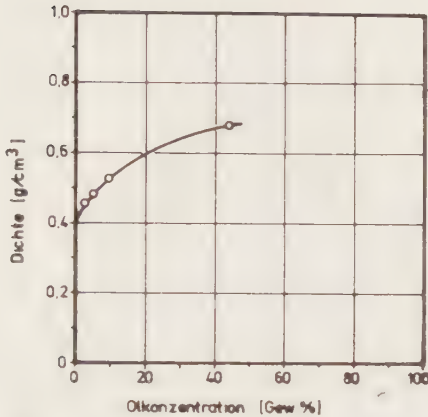


Abb.14 Dichte der Fluidphase bei $P=150$ bar,
 $T=120$ °C in Abhängigkeit von der
Ölkonzentration

In den Abbildungen 15 und 16 sind die Phasengleichgewichte des Systems Öl ($\overline{MG}=276$ bzw. 285 g/mol)-Toluol-Propan bei 80 bar und 120 °C, 170 °C und 220 °C dargestellt.

Bei 80 bar und 120 °C erstreckt sich das Zweiphasengebiet bis zu Toluolgehalten von 8 Gew. %.

Bei Erhöhung der Temperatur auf 170 °C dehnt sich das Zweiphasengebiet bis zu Toluolgehalten von bis zu 20 Gew. % und bei 220 °C bis zu 25 Gew. % aus.

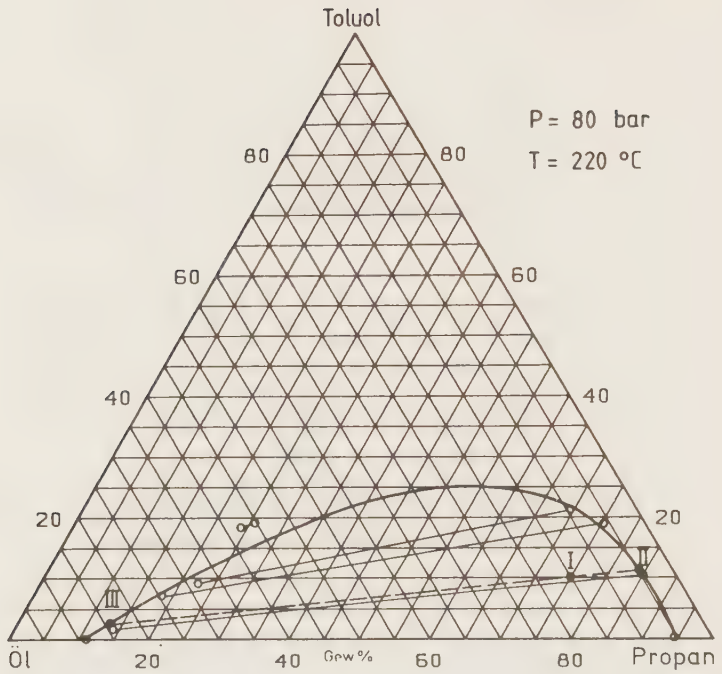


Abb. 15 Phasengleichgewicht des Systems Öl ($\overline{M_G}=276$ g/mol)-Toluol-Propan bei 80 bar und 220 °C

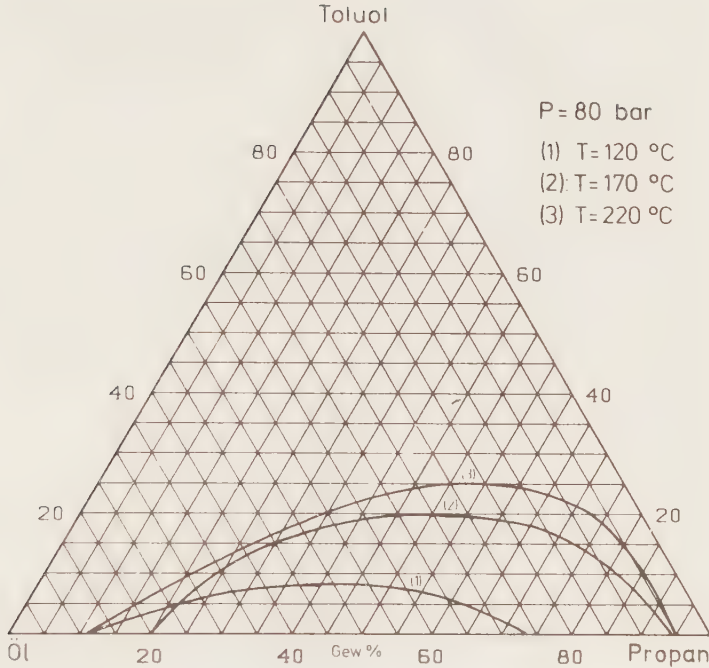


Abb. 16 Binodalkurven der Phasengleichgewichte des Systems
Öl ($\overline{MG}=285$ g/mol ((1) und (2)) bzw. $\overline{MG}=276$ g/mol (3))-
Toluol-Propan bei 80 bar und 120 °C, 170 °C und 220 °C

Denkt man daran, die Regeneration des Lösungsmittels bei 220 °C durchzuführen, so steht für die Extraktion als Arbeitsbereich das Gebiet zwischen den Binodalkurven bei 120 °C und 220 °C zur Verfügung. Die Extraktion kann bei 80 bar und 120 °C bei einem Toluolgehalt von 10-15 Gew.% durchgeführt werden.

Durch Erhöhung der Temperatur auf 220 °C zerfällt die fluide Phase mit 10 Gew.% Toluol entsprechend Punkt I

in Abb. 15 in eine ölarme leichte Phase mit ca. 5 Gew.% Öl entsprechend Punkt II und in eine ölreiche schwere Phase mit etwa 84 Gew.% Öl entsprechend Punkt III. Für die Wiederverwendung als Lösungsmittel für das Schieferöl ist die Zusammensetzung der leichten Phase unmittelbar geeignet.

Die Konnoden im Phasengleichgewicht bei 220 °C sind zur Ölseite hin geneigt. Das hat den Vorteil, daß die schwere Phase III an Schleppmittel ärmer ist als die leichte Phase II. Daher sind die Toluolverluste durch den Produktaustrag bei der Extraktion gering. Es muß nur wenig Toluol ersetzt werden.

In Abb. 17 sind die Phasengleichgewichte des Systems Öl-Toluol-Propan bei 55 bar und 120 °C und 220 °C dargestellt.

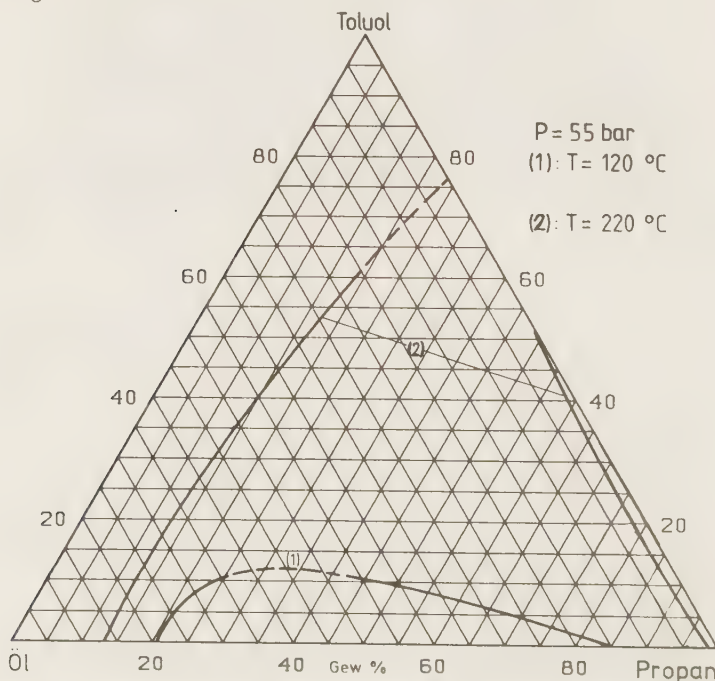


Abb. 17 Binodalkurven des Systems Öl ($\overline{MG}=276$ g/mol)-Toluol-Propan bei 55 bar und 120 °C und 220 °C /64/

Bei 120°C erstreckt sich das Zweiphasengebiet bis zu Toluolgehalten von ca. 13 Gew.%. Bei 120°C und 55 bar müßte die Extraktion deshalb bei Toluolgehalten von 15 - 20 Gew.% in der Gasphase durchgeführt werden. Wenn die Regeneration des Lösungsmittels bei 55 bar und 220°C durchgeführt wird, so enthält das Produkt in jedem Fall mehr Toluol als in einer Regeneration bei 80 bar.

Bei einem Druck von 130 bar liegen die Binodalkurven von 120°C , 170°C und 220°C relativ dicht beieinander, wie aus Abb. 18 hervorgeht.

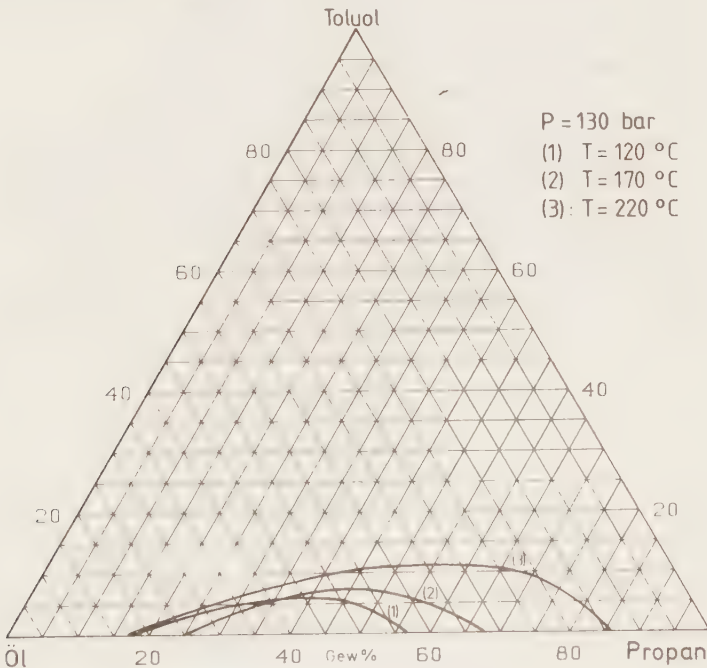


Abb. 18 Binodalkurven des Systems Ö1 ($\overline{M}_G = 276 \text{ g/mol}$)-Toluol-Propan bei 130 bar und 120°C , 170°C und 220°C /66/

Die Arbeitsbereiche sind im betrachteten Temperaturbereich kleiner. Denkt man daran, die Extraktion bei 120°C

durchzuführen, so sind dazu Toluolgehalte von nur ca. 8 Gew.% in der Gasphase erforderlich. Die Regeneration des Lösungsmittels müßte aber entweder bei Temperaturen oberhalb von 220 °C oder bei einem niedrigeren Druck, z.B. 80 bar durchgeführt werden.

Bei 130 bar und 120 °C können ohne Zusatz von Toluol bis zu 45 Gew.% Öl in reinem Propan gelöst werden. Deshalb ist bei 130 bar und 120 °C eine Extraktion ohne Schleppmittel denkbar. Die Regeneration des Lösungsmittels muß in diesem Fall entweder isobar bei Temperaturen genügend weit oberhalb 220 °C oder durch Entspannung auf niedrigeren Druck oder durch Kombination von Temperaturerhöhung und Druckabsenkung erfolgen.

Das in Abb. 19 dargestellte System aus Schieferöl, Plattformbenzin und LPG zeichnet sich dadurch aus, daß das Zweiphasengebiet schon bei sehr kleinen Schleppmittelgehalten endet. Die Temperatur von 200 °C ist für eine Regeneration des Lösungsmittels zu gering.

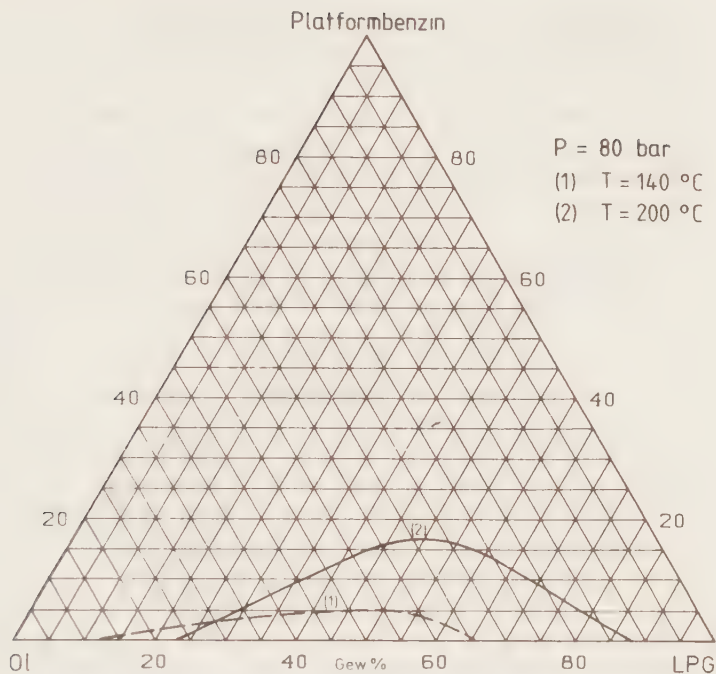


Abb. 19 Binodalkurven des Systems Öl (MG=276 g/mol)-Plattformbenzin-Light Petroleum Gas bei 80 bar und 140 °C und 200 °C /68/

4. Vorversuche zur Entaschung des Schieferöls

4.1 Beladungsmessungen

Für die Durchführung von Lösungsversuchen stand ein 1 l-Autoklav mit Hubrührer zur Verfügung (siehe Abb.20). Er ist für einen Druck von 1000 bar bei $T=450^{\circ}\text{C}$ ausgelegt. ausgelegt.

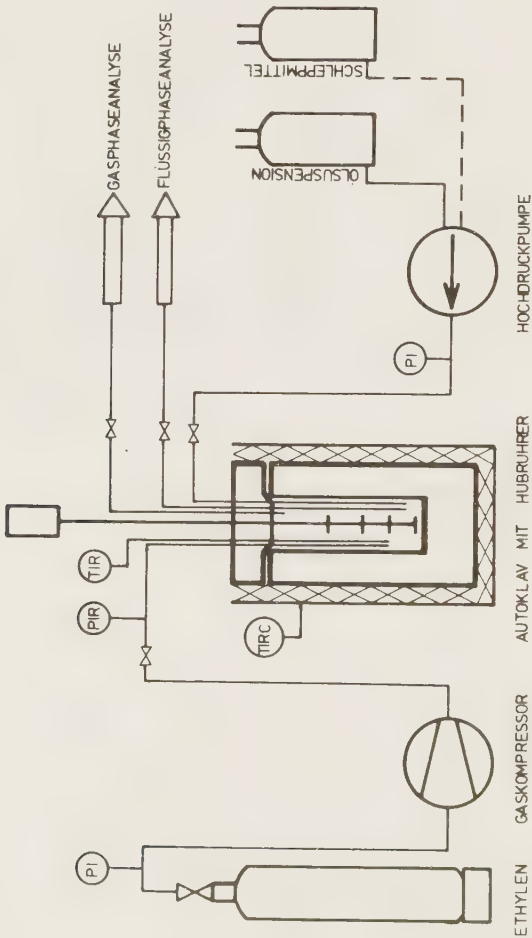


Abb.20 Apparat zur Kreuzstrom-Extraktion von Schieferöl

Der Autoklav hat einen Innendurchmesser von 74 mm und eine Höhe von 235 mm. Der Deckel ist mit Bohrungen für Gas- und Flüssigkeitszufuhr sowie für Thermoelemente und Druckgeber versehen.

Um eine Übersicht über die Sedimentationsgeschwindigkeit der vom Öl befreiten Feststoffe zu erhalten, wurde Schieferöl eingefüllt und ein Gemisch aus Ethylen und Toluol bei $P = 135$ bar und $T = 70$ °C zugepumpt. Nach Einstellung von Temperatur und Druck wurde 1 h gerührt und dann abgestellt.

Es wurde bei folgenden Einstellungen gearbeitet:

Füllung 1	Füllung 2	Füllung 3
150 g Schieferöl	200 g Schieferöl	300 g Schieferöl
175 ml Toluol	175 ml Toluol	175 ml Toluol
150 ml Sodalösung 5 Gew.%	150 ml Sodalösung 5 Gew.%	150 ml Sodalösung 5 Gew.%
Ethylen	Ethylen	Ethylen

Temperatur: 70 °C

Druck: 135 bar

Sodalösung wurde eingefüllt, um feststoffreichen Rückstand zu suspendieren. Näheres dazu wird in Abschn. 4.3 erläutert. Nach 1 h Stillstandszeit wurde Probe genommen. Die Proben hatten folgende Zusammensetzung:

Füllung 1	Füllung 2	Füllung 3
12,0 Gew.% Öl	28,5 Gew.% Öl	51,4 Gew.% Öl
18,0 Gew.% Toluol	17,5 Gew.% Toluol	17,8 Gew.% Toluol
70,0 Gew.% Ethylen	54,0 Gew.% Ethylen	30,8 Gew.% Ethylen

Um festzustellen, wie schnell die Teilchen sedimentieren, wurde 5 min gerührt und dann zu verschiedenen Zeiten nach Abstellen des Rührers eine Probe aus der Gasphase entnommen. Die Probe wurde auf Vorhandensein von Feststoff untersucht. Die Feststoffbestimmungen wurden mikroskopisch und gravimetrisch durchgeführt.

In Abb. 21 ist in Abhängigkeit vom Ölgehalt der Gasphase aufgetragen, nach welcher Stillstandszeit kein Feststoff mehr in der Probe vorhanden war.

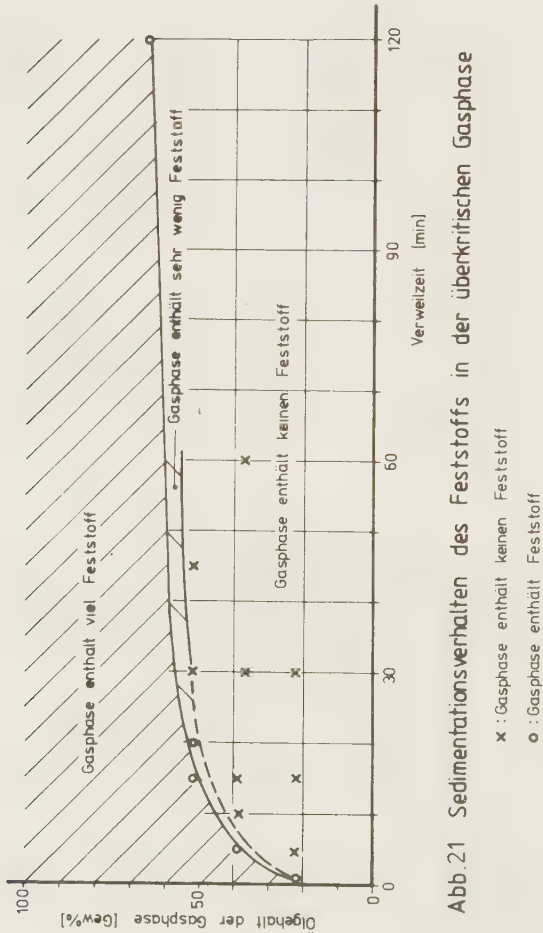


Abb. 21 Sedimentationsverhalten des Feststoffs in der überkritischen Gasphase

Bei einem Ölgehalt in der Fluidphase von 25 Gew.% ist die abgezogene Probemenge bereits nach ca. 3 min völlig frei

von Feststoff. Die Sedimentationszeiten werden mit zunehmendem Ölgehalt in der Fluidphase größer. Dies dürfte auf den abnehmenden Dichteunterschied zwischen Feststoff und Fluidphase sowie auf die Zunahme der Viskosität der Fluidphase mit wachsendem Ölgehalt zurückzuführen sein.

4.2 Diskontinuierliche Abtrennung des Öls vom Feststoff in einer Kreuzstromextraktion

Aufgrund der Vorversuche wurde versucht, mit dem beschriebenen 1 l-Autoklaven durch wiederholte Extraktion mit einem Gemisch aus Toluol und Ethylen das Öl aus dem Ausgangsprodukt soweit als möglich herauszulösen.

Zunächst wurden in den Autoklaven

300 g Ölsuspension = 225 g Öl + 75 g Feststoff,

175 ml Toluol und

Ethylen eingefüllt.

Außerdem wurden 150 ml 3 gew.%ige wässrige Sodalösung hinzugegeben.

Dann wurde bei 70 °C Ethylen bis zu einem Druck von 135 bar aufgepresst.

Nach Einstellen des Lösegleichgewichts wurde jeweils die Gasphase aus dem Autoklaven bis zu einem Enddruck von 95 bar entnommen.

Danach wurden die abgezogenen Mengen an Toluol und Ethylen wieder ersetzt.

So wurde sechsmal nacheinander verfahren.

Danach wurde der Druck im Autoklaven auf 210 bar und die Temperatur auf 130 °C erhöht. Unter diesen Bedingungen ist die Dichte des reinen Ethylens dieselbe wie bei 70 °C und 135 bar. Die Extraktion wurde unter den neuen Bedingungen achtmal wiederholt.

Nach der achten von insgesamt vierzehn Extraktionsstufen wurde durch Zupumpen von 350 ml Toluol die Schleppmittelmenge im Autoklaven verdreifacht.

Auch bei den Extraktionsversuchen bei 210 bar wurde die Fluidphase soweit abgenommen, bis ein Druckabfall um 40 bar eingetreten war.

Die Entnahme geschah sehr langsam, um Aufschäumen der Flüssigphase durch Entgasung zu verhindern. Die entnommenen Ölanteile wurden gewogen und anschließend mikroskopisch und gravimetrisch auf Vorhandensein von Feststoff untersucht.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt und in Abb. 22 dargestellt.

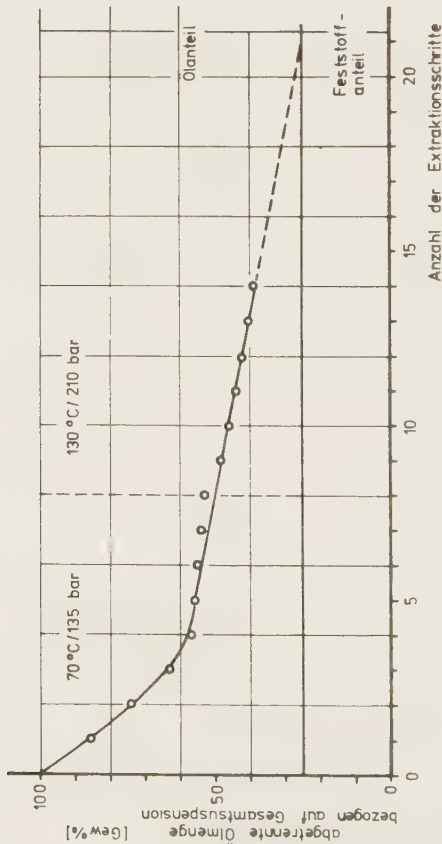


Abb. 22 Die Menge des abgetrennten feststofffreien Öls in Abhängigkeit von der Anzahl der Extraktionsschritte

Stufe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Temperatur (°C)														
Druck (bar)														
pro Stufe entnommene Ölmenge in g	42,7	35,3	31,3	18,5	3,1	2,5	3,8	3,3	14,9	12,2	5,7	4,5	5,9	2,8
kumulativ ausgeschleuste Ölmenge in g	42,7	78,0	109,3	127,8	130,9	133,4	137,2	140,5	155,4	167,6	173,3	177,8	183,7	186,5
kumulativ ausgeschleuste Ölmenge in % der einge- setzten Ölmenge	19,0	34,7	48,6	56,8	58,2	59,3	61,0	62,4	69,1	74,5	77,0	79,0	81,6	82,9
kumulativ ausgeschleuste Ölmenge in % der einge- setzten Suspension	14,2	26,0	36,4	42,6	43,6	44,5	45,7	46,8	51,8	55,9	57,8	59,3	61,2	62,2

Tab. 1 Versuchsergebnisse der Kreuzstrom-Extraktion von Schieferöl mit überkritischem Ethylen

Der Extraktionsrückstand bestand nach Abtrennung der Sodalösung und des Toluols aus 66,1 Gew.% Feststoff und 33,9 Gew.% Öl.

Insgesamt konnten 82,9 Gew.% des eingesetzten organischen Materials völlig frei von Feststoff abgetrennt werden. Wie Abb. 22 zeigt, verläuft die Extraktion in den ersten Stufen schneller als in den darauffolgenden. Dies wird auf folgende Gründe zurückgeführt:

- 1) Während der Extraktion verändert sich laufend die Gesamtzusammensetzung des Öls. Der Extraktionsrückstand verarmt an leichterlöslichen Ölanteilen, während die Zusammensetzung des Extraktionsmittels und damit seine Selektivität dieselbe bleibt.
- 2) Schlechter lösliche Ölanteile bleiben bevorzugt als fester Belag auf den Partikeloberflächen adsorptiv gebunden.

4.3 Aufschlammung des Extraktionsrückstandes

Bei den Vorversuchen gelang es nicht, das teilweise entölte Gut durch eine Kapillare mit 1,5 mm Innendurchmesser aus dem Autoklaven zu entnehmen. Im Rohr und auch im Sitz des Absperrventils traten Verstopfungen auf. Es erhob sich daher die Frage, wie die vom Öl befreiten Feststoffe aus dem Autoklaven entnommen werden können, ohne ihn öffnen zu müssen.

Entsprechende Versuche zeigten, daß wässrige basische Lösungen von Natronlauge, Soda und gelöschtem Kalk die weitgehend vom Öl befreiten Feststoffe gut suspendieren. Die günstigsten Eigenschaften hatten Lösungen mit Salzkonzentrationen von etwa 3 Gew.%. Alle Lösungen hatten damit einen pH-Wert von wenigstens 11.

Die Bildung der wässrigen Suspension von ölbehaftetem Feststoff ermöglichte einen problemlosen Austrag der Feststoffe durch Rohre mit 3 mm Innendurchmesser.

Bei einem Feststoffanteil von 60 Gew.% war die wässrige Suspension noch fließfähig.

Bei allen Versuchsbedingungen war Wasser noch weit von seiner kritischen Temperatur entfernt. Da Wasser ein hohes Dipolmoment hat und alle verwendeten Extraktionsmittel unpolar oder schwach polar waren, war keine Lösefähigkeit der Fluidphase für Wasser vorhanden. Wasser ist in der Gasphase nur entsprechend seinem Dampfdruck bei der jeweiligen Versuchstemperatur vorhanden.

5. Konstruktion und Aufbau einer halbkontinuierlichen Versuchsapparatur

5.1 Allgemeines

Aufgrund der Ergebnisse der Vorversuche wurde eine Apparatur mit vier Autoklaven von gleichen Abmessungen gebaut. Sie ist auf einen Druck von 350 bar bei 300 °C bzw. 525 bar bei 50 °C ausgelegt und hat ein Leerraumvolumen von 7,2 l. Da handelsübliche Autoklaven aus konstruktiven Gründen schlecht geeignet waren, wurden geeignete Druckbehälter konstruiert und in der Zentralwerkstatt der Technischen Fakultät angefertigt.

Abb. 23 zeigt den konstruktiven Aufbau der Autoklaven. Der Innendurchmesser beträgt 72 mm, die innere Länge im zusammengebauten Zustand 442 mm. Das Leerraumvolumen beträgt damit 1800 cm³.

Ein Autoklav besteht aus einem Hochdruckrohr, zwei Deckeln und zwei Überwurfmuttern, die die Deckel zentrieren und als Halterung für Druckschrauben dienen. Die Überwurfmuttern werden ohne zusätzliches Drehmoment auf das Rohrgewinde aufgeschraubt. Die Druckschrauben bringen die Dichtkraft auf. Die Dichtung selbst ist eine Metalledichtung mit Konus und Gegenkonus. Bei Verwendung von zwölf Druckschrauben beträgt bei der gewählten Geometrie des Apparats das Drehmoment pro Schraube 4 mkp, um den Deckel gegen einen inneren Überdruck von 525 bar dichtzuschließen. Dieses geringe Drehmoment bewirkt eine große Schonung der Dichtkante, die mit dem relativ steilen Winkel von 5 ° ausgeführt ist und damit sehr gut dichtet. Insbesondere ist häufiges Öffnen und Schließen des Druckbehälters ohne Dichtungsprobleme möglich (Näheres unter Teil A V im Anhang). Die Beheizung der Druckbehälter erfolgt elektrisch mit Heizkabeln der Fa. Heraeus-Wittmann. Ein Kabel für einen Druckbehälter hat eine Länge von 44 m und eine elektrische Leistung von 1100 W. Der Abstand zwischen den Wicklungen beträgt 2 mm. Durch die hohe Wicklungsdichte wird die Ausbildung eines größeren Temperaturgradienten über die Höhe des Autoklaven verhindert.

Der Betrieb der Heizkabel erfolgt durch elektrische Temperaturregler der Firmen Schuntermann und Metrawatt. Eingesetzt werden Zweipunktregler mit Rückführungen, die ein PID-Regelverhalten bewirken. Die Temperaturmessung für den Istwert-Eingang erfolgt mit einem NiCrNi-Thermoelement, das an der Außenwand des Druckbehälterrohres angebracht ist.

Die Betriebstemperaturen werden von NiCrNi-Thermoelementen im Innern der Druckbehälter gemessen.

Zur Wärmeisolierung sind die Autoklaven mehrfach mit Asbestbändern und Steinwollematten umwickelt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit bei Abschalten oder Ausfall der Regler beträgt dadurch etwa $1^{\circ}\text{C}/10\text{ min.}$

Alle Anlagenteile sind aus Edelstählen (1.4541, 1.4550, 1.4571) gefertigt. Die Hochdruckventile sind Produkte der Firmen Autoclave Engineers, Nova-Swiss und Hofer.

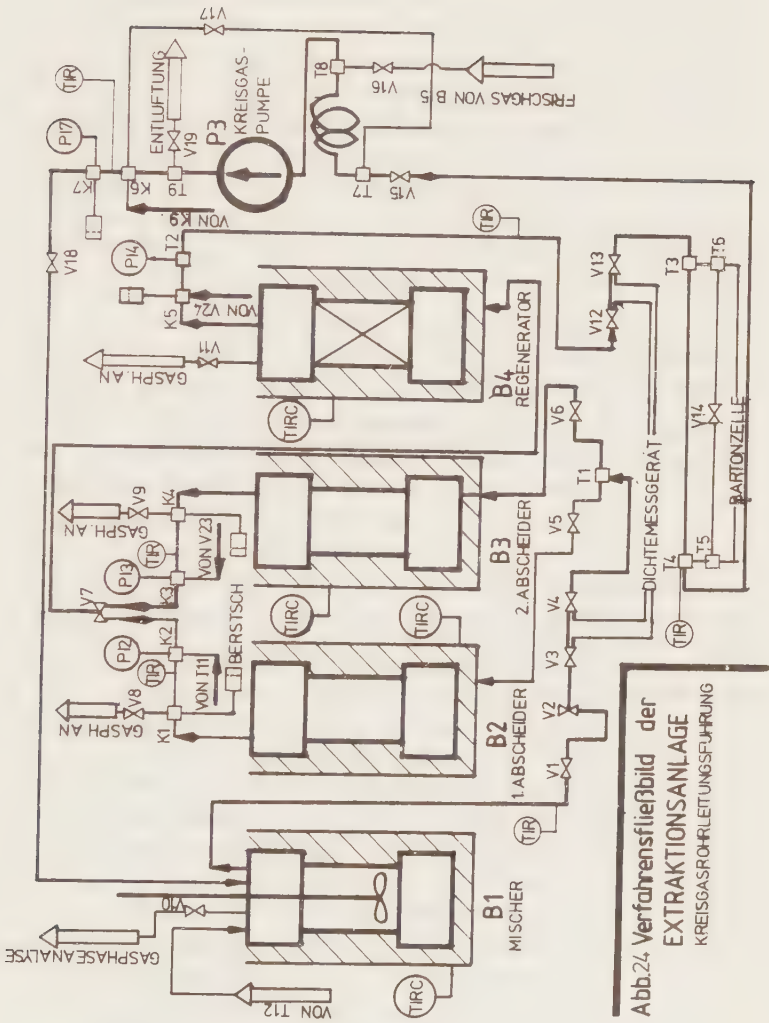
5.2 Beschreibung der Versuchsanlage

Abbildung 24 zeigt das Verfahrensfließbild der Extraktionsanlage.

Im Mischer B 1 wird das Extraktionsmittel mit Öl beladen. Der Mischer hat ein Betriebsvolumen von 1,55 l und ist mit einem stopfbuchslosen Permanentmagnet-Drehrührer mit Preßluftantrieb ausgestattet. Am unteren Ende der Rührerwelle ist ein Impeller-Rührorgan angebracht. Darüber sind im Abstand von 40 mm senkrecht zueinander zwei Edelstahl-Blechstreifen von 10 mm Breite und 65 mm Länge an der Welle verschweißt. Die Drehzahl kann mit Hilfe des Preßluft-Einlaßventils zwischen 0 und 1500 Upm eingestellt werden.

Durch das Rühren kann Feststoff in die ölbeladene Fluidphase mitgerissen werden. Die evtl. feststoffbehaftete Fluidphase verläßt den Mischer durch eine Bohrung am oberen Autoklavendeckel und kann über die Ventile V1 bis V6 entweder in den ersten oder zweiten Abscheider oder in beide zugleich gepumpt werden.

Die Ventile V1 und V2 sind als Reserve gedacht, um



zusätzlich Meßgeräte einbauen zu können.

An den Doppelventilen V3 und V4 ist ein Betriebsdichtemeßgerät angeschlossen (siehe Abschn. 5.7).

In den Abscheidern mit Betriebsvolumen von je 1,8 l findet die Sedimentation des mitgerissenen Feststoffs statt.

Die Produktströme aus den beiden Abscheidern werden am Doppelventil V7 zusammengefaßt und von unten in den Regenerator geleitet. Hier findet bei erhöhter Temperatur die Trennung der vom Feststoff gereinigten Fluidphase in die ölreiche Flüssigphase und die ölarme Gasphase statt. Der Regenerator ist mit Packungsmaterial gefüllt.

Für eine Versuchsreihe wurden regellose Schüttungen von keramischen Raschigringen 6x6 mm und für andere Versuchsreihen VA-Drahtwendeln 6x6 mm verwendet.

Das regenerierte Gas verläßt den Regenerator durch eine Bohrung am oberen Deckel. An den Doppelventilen V12 und V13 kann ein Betriebsdichtemeßgerät angeschlossen werden. An den T-Stücken T3 und T4 ist eine Barton-Zelle der Fa. Hartmann und Braun zur Messung des Differenzdrucks in der Rohrleitung angeschlossen. Dies ist zur Überwachung des Volumenstroms nötig, wie noch später ausgeführt wird.

Durch eine Rohrschlange, die aus einem 2 m langen geraden Rohr gewickelt wurde und die als Luftkühlung für das erhitzte regenerierte Gas dient, wird das regenerierte Gas der Saugseite der Kreisgaspumpe P3 zugeführt.

Bei der Kreisgaspumpe handelt es sich um eine Bran und Lübbe Hochdruck-Flüssigkeits-Kolbendosierpumpe des Typs N K-31. Die Hubfrequenz beträgt 100 Hübe/min., die Hublänge ist stufenlos von Hand zwischen 0 und 30 mm einstellbar. Der Kolbendurchmesser beträgt 6 mm. Damit beträgt der maximale Volumenstrom für Flüssigkeiten 4,98 l/h. Der Pumpenkopf ist mit einem Aufschweißmantel und Anschlüssen für einen Thermostaten versehen.

Von der Druckseite der Kreisgaspumpe aus führt eine Rohrleitung durch den oberen Deckel des Mischers bis unter das Rührorgan. Dort ist das Rohr abgebogen.

Es verläuft parallel zum unteren Deckel quer über die Mitte des Druckbehälterrohres und ist am Ende zugelötet. An der Unterseite des gebogenen Teils sind am Rohr drei radiale Bohrungen angebracht. Die Bohrungen haben 0,8, 1,0 und 1,2 mm Durchmesser. Die größte Bohrung ist dem zugelöteten Rohrende zugekehrt. Diese Anordnung soll eine gleichmäßige Gasverteilung über den Rohrquerschnitt gewährleisten. Die aufsteigenden Gasblasen werden vom darüber befindlichen Rührer zerschlagen. Dadurch soll die Stoffübergangsfläche vergrößert werden.

Die gesamte Kreisgasrohrleitung besteht aus Rohren der Abmessung $D_a \times D_i = 1/8" \times 1/16"$. Der Werkstoff ist Edelstahl 1.4541. Die Beheizung der Rohre erfolgt teils elektrisch, teils in Form eines Doppelrohr-Wärmeaustauschers. Über die Stahlrohre sind PVC-Schläuche geschoben. Dazwischen fließt Wasser, das von Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wird.

5.3 Frischgasversorgung und Gasversorgung während des Betriebs

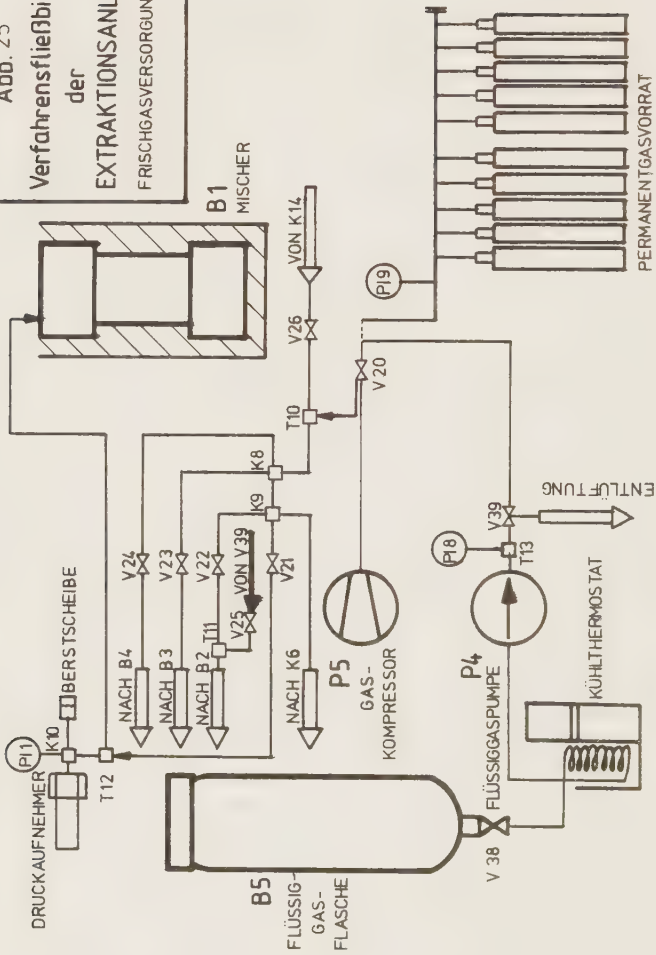
Zum Betrieb der Versuchsanlage mit verschiedenen Gasen wie Flüssiggasen, Permanentgasen und Gasgemischen sind unterschiedliche Dosiermaschinen nötig.

Für Flüssiggase wird eine LEWA-Hochdruck-Kolbenpumpe eingesetzt. Das Flüssiggas wird aus einer auf dem Kopf stehenden 33 kg-Flasche flüssig angesaugt (siehe Abb. 25). Vor dem Eingang in die Pumpe wird es auf ca. -15°C abgekühlt, damit die Gefahr der Verdampfung im Pumpenkopf durch warmgelaufene Kolben oder Kolbenpackungen gering gehalten werden kann. Der Pumpenkopf ist ebenfalls gekühlt. Über die Kreuzstücke K8 und K9 können alle Druckbehälter gefüllt werden.

Als Flüssiggas-Auffüllpumpe kann gegebenenfalls auch die Kreisgaspumpe verwendet werden (P3 in Abb. 24). Dazu ist V15 zu schließen und V16 zu öffnen (siehe Abb. 24).

Über den umgekehrten Weg K6-K9 können alle vier Druckbehälter mit Flüssiggas gefüllt werden.

Abb. 25
Verfahrensfließbild
der
EXTRAKTIONSANLAGE
FRISCHGASVERSORGUNG



Reingase und Mischungen von Permanentgasen werden über den Gaskompressor P5 direkt durch das Absperrventil V20 und die Kreuzstücke K8 und K9 in die Druckbehälter gepumpt.

Um vom Gaskompressor zeitweilig unabhängig zu werden, können die Gase auch in ein Gasflaschenbündel gepumpt werden. Es besteht aus zehn kaltfließgepressten Stahlflaschen (Fa. Kabelmetal, Nürnberg) mit je 0,67 l Inhalt. Die Flaschen können bis zu einem Druck von 300 bar gefüllt werden.

Falls im Betrieb nur einer der beiden Abscheider benötigt wird, kann der andere als Gasvorratsbehälter für den Druckausgleich von Gasverlusten dienen. Dazu wird Ventil V22 geöffnet. Über das Kreuzstück K6 strömt das Gas durch die Flüssigphase des Mischers in die übrigen Druckbehälter. Falls ein Abscheider nicht zur Verfügung steht, muß die Gasversorgung während des Betriebs durch die Flüssiggaspumpe bzw. den Gaskompressor erfolgen.

5.4 Feedzugabe, Cumpfproduktentnahme und Produktentgasung

Für die Versuche wird Ölsuspension mit der gewählten Schleppmittelmenge vermischt und dann im Suspensionsvorratsbehälter B8 vorgelegt, wie in Abb. 26 dargestellt ist.

Als Suspensionspumpe dient eine Hochdruck-Tauchkolbenpumpe des Typs N K-31 der Fa. Bran und Lübbe. Wegen der großen abrasiven Wirkung des Fördermediums wird ein Kolben aus Keramik und als Packungsmaterial graphitiertes Viton verwendet. Der Pumpenkopf besitzt einen Aufschweißmantel für die Beheizung. Die Pumpe ist auf einen Druck von 400 bar und einen Massenstrom von 5 kg/h ausgelegt. Für die druckseitige Rohrleitung werden Rohre der Abmessungen $D_a \times D_i = 6 \times 3$ mm und 10×6 mm verwendet.

Zum Ausgleich des zusammen mit dem Produkt aus dem Regenerator ausgeschleusten Schleppmittels ist eine LEWA-Kolbendosierpumpe vorgesehen. Die Pumpe ist für einen

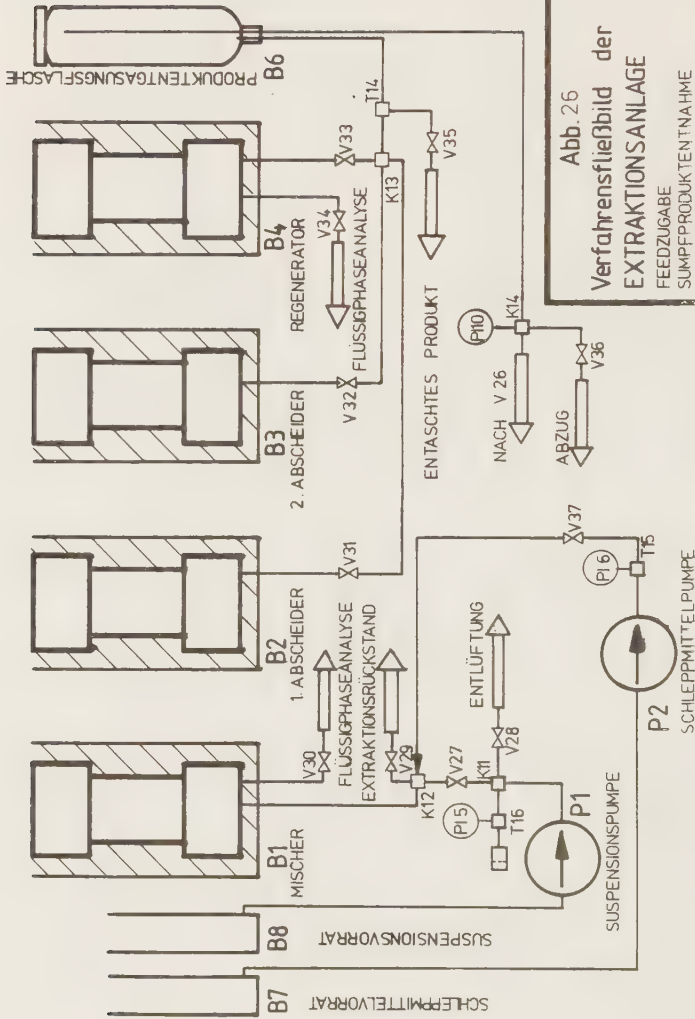


Abb. 26
Verfahrensfließbild der
EXTRAKTIONSANLAGE

FEEDZUGABE
SUMPFPRODUKTENTNAHME
PRODUKTENTGASUNG

P1
SUSPENSIONSPUMPE
P2
SCHLEPPMITTELPUMPE
ENTLÜFTUNG
NACH V 26
ABZUG
V36
V37
PI6
T15
K15
K14
PI10
ENTASCHTES PRODUKT
V35
K13
T14
V33
V34
FLÜSSIGPHASEANALYSE
REGENERATOR
B4
2. ABSCHIEDER
B3
1. ABSCHIEDER
B2
V30
FLÜSSIGPHASEANALYSE
EXTRAKTIONSRÜCKSTAND
B1
MISCHER
B8
B7
SUSPENSIONSVORRAT
SCHLEPPMITTELVORRAT

Volumenstrom von maximal 130 ml/h unter 250 bar ausgelegt. Über das Kreuzstück K12 wird das Schleppmittel direkt in den Sumpf des Mischers gepumpt.

Die in wässriger Suspension befindlichen Feststoffe aus dem Mischer und den Abscheidern werden über 6 mm Nova-Swiss-Ventile abgelassen.

Das entaschte Öl wird vom Sumpf des Regenerators durch das Ventil V33 und K13 und T14 in die auf dem Kopf stehende Produktentgasungsflasche entspannt. Die Flasche hat einen Inhalt von 5 l und ist auf einen Druck von 250 bar ausgelegt. Sie ist nicht beheizt. Das im Sumpfprodukt des Regenerators gelöste Gas trennt sich nahezu vollständig von der flüssigen Ölphase. Es kann über das Kreuzstück K14 in die Frischgasversorgung eingespeist und wiederverwendet werden (siehe Abb. 26).

5.5 Vorrichtung zur Regeneration des Extraktionsmittels durch Druckabsenkung

Um die Regenerierung des Kreisgases nicht nur durch Temperaturerhöhung, sondern auch durch Druckabsenkung durchführen zu können, wird zwischen dem Kreuzstück K3 und dem Ventil V7 ein Druckhalteventil (Fa. Dynareg, USA) eingebaut (Abb. 27):

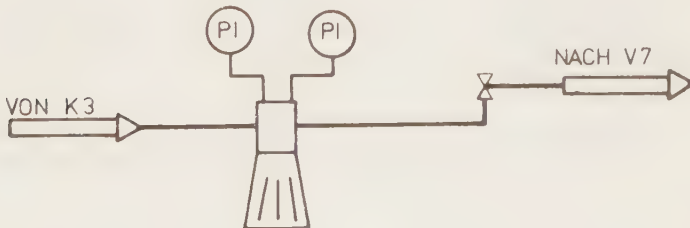


Abb. 27: Druckhalteventil für Zweidruckverfahren

Das Druckhalteventil kann bei einem Vordruck im Abscheider von maximal 250 bar einen Hinterdruck im Regenerator von 10 bis 240 bar erzeugen.

5.6 Messung von Druck und Temperatur

Die Messung des Drucks in den Autoklaven, Gasflaschen und Pumpen erfolgt über Rohrfederanometer.

Zur Registrierung des Drucks ist in die Frischgas-Versorgungsleitung des Mischers ein Dehnmeßstreifen-Druckaufnehmer eingebaut (Abb. 25).

In der Versuchsanordnung werden an elf Stellen Temperaturen gemessen. Vier Temperaturfühler sind in die Autoklaven eingebaut, sieben an Rohrleitungen. Die Lage der Meßstellen ist aus den Abbildungen 26-28 zu ersehen.

Als Temperaturfühler werden NiCrNi-Thermoelemente verwendet. Temperaturen und Druck werden auf einem Zwölfkanal-Kompensationspunktdrucker Polycomp 2 (Hersteller: Hartmann und Braun) aufgezeichnet.

5.7 Dichtemessung des Kreisgases

Für die Aufstellung von Massenbilanzen und zur Berechnung von Volumenströmen ist die Kenntnis der Dichte der Fluidphase nötig.

Zur kontinuierlichen Dichtemessung dient das Betriebsdichtemeßsystem DPR 2000 der Fa. Paar /35, 36/. Mit diesem Gerät sind Dichten zwischen 0 und 3 g/cm³ bei Drücken bis zu 400 bar und Temperaturen zwischen - 30 °C und + 150 °C meßbar.

Das Meßprinzip basiert auf der Abhängigkeit der Frequenz eines mechanischen Schwingers von der Masse:

$$f = \frac{\omega}{2 \pi} = \frac{1}{2 \pi} \sqrt{\frac{c}{m_0}} \quad (1)$$

c: Federkonstante (N/m⁻¹);

m₀: Masse des leeren Schwingers (kg);

Verwendet man als schwingende Masse ein Rohr, dessen Volumen V mit verschiedenen Stoffen unterschiedlicher Dichte ρ_i gefüllt werden kann, so ergibt sich die Masse des schwingenden Systems aus der Summe der Masse des leeren Schwingers m_o und der Masse des sich im Rohr befindlichen Stoffes:

$$m_S = m_o + \rho_i V_S ; \quad (2)$$

Damit wird die Schwingungsdauer mit $f = 1/T$ zu

$$T_o = 2\pi \sqrt{\frac{m_o}{c}} \quad (3)$$

für den leeren Schwinger und zu

$$T_S = 2\pi \sqrt{\frac{m_o + \rho_i V_S}{c}} \quad (4)$$

für den gefüllten Schwinger.

Daraus ergibt sich die Dichte des zu vermessenden Stoffes unmittelbar aus der Differenz der quadrierten Schwingungsdauern:

$$\rho_i = \frac{c}{4\pi^2 V_S} (T_S^2 - T_o^2) = K \left(\frac{1}{f_S^2} - \frac{1}{f_o^2} \right) ; \quad (5)$$

Dies bedeutet, daß die Dichtemessung auf eine Schwingungsdauer- bzw. Frequenzmessung zurückgeführt werden kann.

Das Meßprinzip ist in Abb. 28 dargestellt:

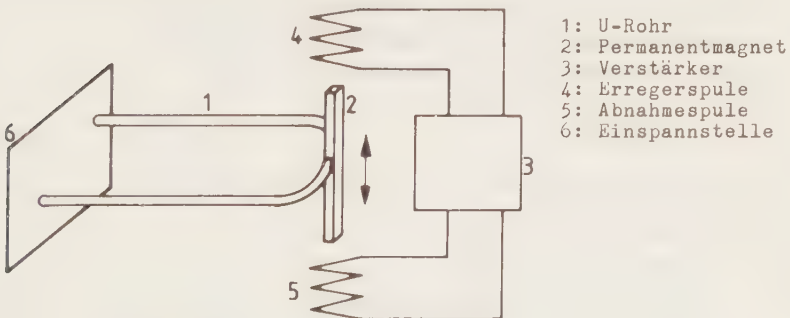


Abb. 28 Meßprinzip für die Dichtemessung

Ein U-förmig gebogenes Stahlrohr ist an beiden Enden fest eingespannt. Am Bogen sind zwei Permanentmagneten angebracht. Ein Magnet ragt in die Erregerspule, der andere in die Abnahmespule. Bei einer Schwingung senkrecht zum U-Rohr wird in der Abnahmespule ein Strom induziert, der verstärkt wird und in die Erregerspule fließt. Dadurch wird die Schwingung aufrechterhalten.

Wird das leere Rohr zum Schwingen mit einer von einem Schwingquarz gelieferten konstanten Referenzfrequenz angeregt, so kann durch den Vergleich mit einer durch ein strömendes Medium verursachten veränderten Schwingungsfrequenz auf die Dichte geschlossen werden.

Bei bestmöglicher Thermostatisierung des Meßgutes kann die Dichte mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ gemessen werden. In dieser Arbeit ist eine Genauigkeit von $\pm 0,005 \text{ g/cm}^3$ ausreichend.

Dazu wird die Meßzelle mit einem Ölbad auf $\pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ thermostatisiert. Die Rohrleitungen zur Versuchsanordnung werden elektrisch beheizt und ihre Temperaturen gemessen.

Das Gerät wird mit Stickstoff, Wasser und Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen und Drücken geeicht. Diese Stoffe eignen sich deshalb gut als Eichsubstanzen, weil ihre Dichten bei verschiedenen Temperaturen und Drücken genau bekannt sind.

In Abb. 29 ist die Dichte als Funktion einer reduzierten Schwingungsdauer T_1 aufgetragen. Die reduzierte Schwingungsdauer ist folgendermaßen definiert:

$$T_1 = T_S \frac{\mu}{2^N} ;$$

T_S : Schwingungsdauer des gefüllten Schwingers;

2^N : Anzahl der Meßschwingerperioden, über die die Messung vorgenommen wird;

μ : Periodendauer der Zählfrequenz, mit der über die eingestellten 2^N Schwingungen des Meßschwingers gezählt wird.

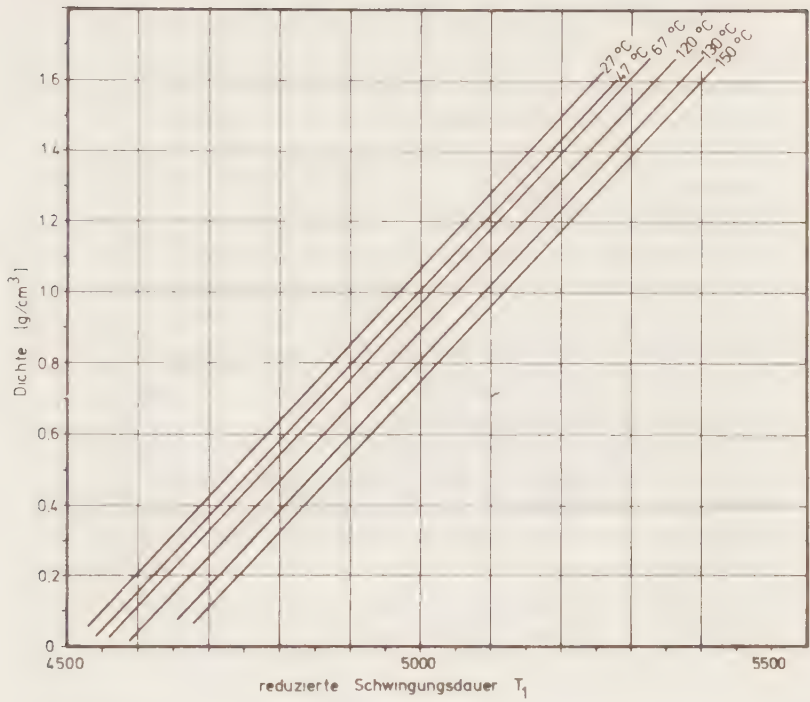


Abb 29 : Dichte in Abhängigkeit von einer reduzierten Schwingungsdauer bei Temperaturen zwischen 27 °C und 150 °C.

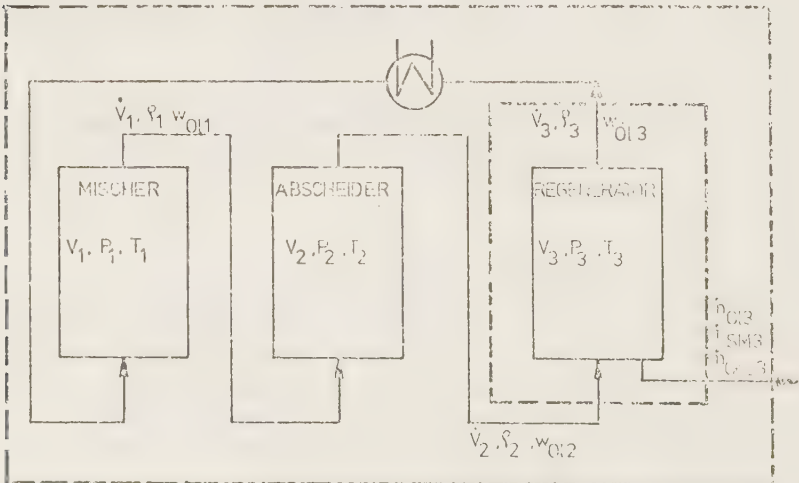
6. Ermittlung des Kreisgasvolumenstroms

Die Kenntnis des Volumenstroms in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Fluidphase ist zur Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeit der Feststoffpartikeln in der Fluidphase des Mischers nötig.

In einer halbkontinuierlichen Versuchsanordnung ändert sich laufend die Zusammensetzung der Fluidphase, vor allem in Bezug auf die Ölkomponente (siehe Abschn. 10.1, Abb. 38). Damit ändern sich auch laufend Dichte und Viskosität der Fluidphase. Es ist also eine Methode zur Erfassung des Volumenstroms nötig, die unabhängig von der Viskosität der Fluidphase und geeignet zur Verarbeitung zeitlicher Dichteänderungen ist. Außerdem müssen die verwendeten Parameter leicht meßbar sein.

Meßgeräte, die diese Bedingungen erfüllen und die insbesondere bei sehr kleinen Volumenströmen von 1-4 l/h arbeiten, waren zum Zeitpunkt der Messungen nicht im Handel erhältlich. Es mußte deshalb eine Bestimmungsmethode entwickelt werden.

Einen Zugang zur Ermittlung des Volumenstroms liefert die Massenbilanz für den Regenerator.



Die Fluidphasemenge G_1 , die während der gesamten Versuchsdauer aus dem Mischer abtransportiert wird, ist

$$G_1 = \dot{V}_1 \rho_1 t ; \quad (6)$$

$\dot{V}_1$: Volumenstrom der Fluidphase im Mischer;

t : Versuchsdauer;

Für die Ölkomponente gilt:

$$G_{\text{Ö}11} = \dot{V}_1 \int_0^{t_E} \rho_1 (w_{\text{Ö}11}) w_{\text{Ö}11}(t) dt, \quad (7)$$

sofern $\dot{V}_1$ hinreichend konstant ist.

Der Volumenstrom $\dot{V}_1$ wird mit Hilfe der Barton-Zelle kontrolliert, die in das Kreisgas-Rohrleitungsstück zwischen Mischer und Abscheider eingebaut ist (Abb. 26). Sofern die dynamische Viskosität in erster Näherung als konstant angesehen werden kann und laminare Strömung vorliegt, ist der Volumenstrom konstant, wenn der Differenzdruck in der Meßkapillare konstant ist. Aus dem Abscheider wird während der gesamten Versuchsdauer die Ölmenge

$$G_{\text{Ö}12} = \dot{V}_2 \int_0^{t_E} \rho_2 (w_{\text{Ö}12}) w_{\text{Ö}12}(t) dt \quad (8)$$

abtransportiert. Es ist

$$G_{\text{Ö}11} = G_{\text{Ö}12}, \text{ falls } P_1 = P_2, T_1 = T_2, \rho_1 = \rho_2, w_{\text{Ö}11} = w_{\text{Ö}12},$$

$$w_{\text{SM}1} = w_{\text{SM}2} \text{ ist.}$$

Am Kopf des Regenerators wird während der gesamten Versuchsdauer die Ölmenge

$$G_{\text{Ö}13} = \dot{V}_3 \int_0^{t_E} \rho_3 (w_{\text{Ö}13}) w_{\text{Ö}13}(t) dt \quad (9)$$

mit dem regenerierten Gas abtransportiert.

Aus der Massenbilanz um den Regenerator ergibt sich:

$$\dot{V}_2 \rho_2 (w_{\text{Ö}12}) = \dot{V}_3 \rho_3 (w_{\text{Ö}13}) + \dot{m}_{\text{Ö}13} + \dot{m}_{\text{SM}3} + \dot{m}_{\text{Gas}3} ; \quad (10)$$

$\dot{m}_{\text{Ö13}}$: Masse des pro Zeiteinheit abgeschiedenen flüssigen Öls;

$\dot{m}_{\text{SM3}}$: Masse des pro Zeiteinheit zusammen mit dem Öl kondensierten Schleppmittels;

$\dot{m}_{\text{Gas3}}$: Masse des Gases, das sich in der pro Zeiteinheit gebildeten Flüssigphase gelöst hat.

Aus Gl. (10) ergibt sich:

$$\dot{V}_3 \rho_3 (w_{\text{Ö13}}) = \dot{V}_2 \rho_2 (w_{\text{Ö12}}) - \dot{m}_{\text{Ö13}} - \dot{m}_{\text{SM3}} - \dot{m}_{\text{Gas3}} ; \quad (11)$$

Die Ölmenge, die im Regenerator flüssig anfällt, ist die Differenz aus derjenigen, die aus dem Abscheider angeliefert wird, und derjenigen, die aus dem Regenerator rezirkuliert wird. In die Differenz von Gl. (8) und Gl. (9) wird der Wert aus Gl. (11) eingesetzt:

$$\begin{aligned} G_{\text{Ö12}} - G_{\text{Ö13}} = & \dot{V}_2 \int_0^{t_E} \rho_2 (w_{\text{Ö12}}) w_{\text{Ö12}}(t) dt - \\ & \{ \dot{V}_2 \int_0^{t_E} \rho_2 (w_{\text{Ö12}}) w_{\text{Ö13}}(t) dt - \\ & \int_0^{t_E} (\dot{m}_{\text{Ö13}} + \dot{m}_{\text{SM3}} + \dot{m}_{\text{Gas3}}) w_{\text{Ö13}}(t) dt \} \end{aligned} \quad (12)$$

mit

$$\int_0^{t_E} (\dot{m}_{\text{Ö13}} + \dot{m}_{\text{SM3}} + \dot{m}_{\text{Gas3}}) w_{\text{Ö13}}(t) dt = A \quad (13)$$

und

$$\int_0^{t_E} \rho_2 (w_{\text{Ö12}}) w_{\text{Ö12}}(t) dt = B ; \quad (14)$$

Gl. (13) und Gl. (14) eingesetzt in Gl. (12) ergibt:

$$G_{\ddot{O}12} - G_{\ddot{O}13} = \dot{V}_2 B - \dot{V}_2 \int_0^{t_E} \rho_2(w_{\ddot{O}12}) w_{\ddot{O}13}(t) dt + A \quad (15)$$

mit

$$\int_0^{t_E} \rho_2(w_{\ddot{O}12}) w_{\ddot{O}13}(t) dt = C; \quad (16)$$

Gl. (16) eingesetzt in Gl. (15) ergibt;

$$G_{\ddot{O}12} - G_{\ddot{O}13} = m_{\ddot{O}13} = \dot{V}_2 B - \dot{V}_2 C + A. \quad (17)$$

Daraus folgt:

$$\dot{V}_2 = \frac{m_{\ddot{O}13} - A}{B - C}. \quad (18)$$

Dies ist der Volumenstrom der Fluidphase durch den Abscheider. Der Abscheider erhält seinerseits Öl aus dem Mischer. Wird vorausgesetzt, daß die Ölkonzentration im Abscheider zeitlich konstant ist, so ist die während der gesamten Versuchsdauer im Regenerator anfallende flüssige Ölmenge die Differenz aus $G_{\ddot{O}11}$ und $G_{\ddot{O}13}$:

$$G_{\ddot{O}11} - G_{\ddot{O}13} = m_{\ddot{O}13} = \dot{V}_1 \int_0^{t_E} \rho_1(w_{\ddot{O}11}) w_{\ddot{O}11}(t) dt - \dot{V}_3 \int_0^{t_E} \rho_3(w_{\ddot{O}13}) w_{\ddot{O}13}(t) dt; \quad (19)$$

Sollte der Ölgehalt der Fluidphase im Abscheider mit der Versuchsdauer abnehmen, so muß die Konzentrationsdifferenz mit der Masse des im Regenerator erzeugten Öls $m_{\ddot{O}13}$ verrechnet werden.

Gl. (11) eingesetzt in Gl. (19) ergibt:

$$G_{\ddot{O}11} - G_{\ddot{O}13} = \dot{V}_1 \int_0^{t_E} \rho_1(w_{\ddot{O}11}) w_{\ddot{O}11}(t) dt - \\ \{ \dot{V}_2 \int_0^{t_E} \rho_2(w_{\ddot{O}12}) w_{\ddot{O}13}(t) dt - \\ \int_0^{t_E} (\dot{m}_{\ddot{O}13} + \dot{m}_{SM3} + \dot{m}_{Gas3}) w_{\ddot{O}13}(t) dt \}; \quad (20)$$

Mit den Gln. (13, 14, 16,) und

$$\int_0^{t_E} \rho_1(w_{\ddot{O}11}) w_{\ddot{O}11}(t) dt = E \quad (21)$$

ergibt sich:

$$G_{\ddot{O}11} - G_{\ddot{O}13} = m_{\ddot{O}13} = \dot{V}_1 E - \dot{V}_2 C + A; \quad (22)$$

daraus folgt:

$$\dot{V}_1 = \frac{m_{\ddot{O}13} + \dot{V}_2 C - A}{E}. \quad (23)$$

Zur Berechnung des Volumenstroms $\dot{V}_1$ müssen damit

- 1.) die Dichte der Fluidphase unter Extraktionsbedingungen,
- 2.) die Massen an Öl, Schleppmittel und Gas aus der Flüssigphase des Regenerators und
- 3.) die Ölkonzentrationen in den Fluidphasen von Mischer, Abscheider und Regenerator

in Abhängigkeit von der Zeit gemessen werden.

Diese Meßgrößen sind experimentell zugänglich.

7. Ermittlung der Sedimentationsgeschwindigkeit

Mit Hilfe des Volumenstroms $\dot{V}_1$ lassen sich Aussagen über die Sedimentationsgeschwindigkeit der Feststoffpartikel treffen.

Die Aufwärtsströmungsgeschwindigkeit v der Fluidphase im freien Querschnitt A_M des Mischers ist

$$v = \frac{\dot{V}_1}{A_M} ; \quad (24)$$

Während des Versuchs wurde von Zeit zu Zeit eine Probe aus der Gasphase am unteren Rand des oberen Autoklavendeckels gezogen und auf Vorhandensein von Feststoff untersucht. Die Strömungsgeschwindigkeit im Rohr, bei der der erste Feststoff erschien, wurde als der Sedimentationsgeschwindigkeit äquivalent angesehen.

8. Probenahme

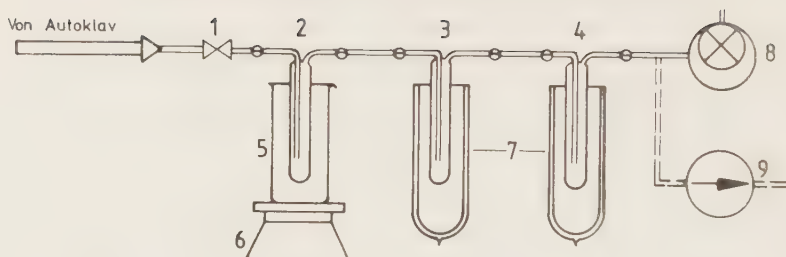
In die Versuchsanordnung sind fünf Probenahmestellen eingebaut. Aus jedem der Autoklaven kann eine Probe aus der Gasphase entnommen werden, am Regenerator ist zusätzlich die Probenahme aus der Flüssigphase möglich.

Die Probenahmeleitungen sind Rohre der Abmessung $D_a \times D_i = 1/8" \times 1/16"$, in die wiederum Kapillarrohre der Abmessung $D_a \times D_i = 0,9 \times 0,5$ mm eingelötet sind.

Bei der Probenahme mit Propan als Extraktionsgas und Toluol als Schleppmittel wird folgendermaßen verfahren:

Der Versuchsaufbau für die Probenahme ist in Abb. 32 dargestellt.

Im Becherglas 5 ist siedendes Wasser, in den Dewargefäßen 7 je eine Aceton-Trockeneis-Mischung mit -42°C enthalten. Am Glashahn f ist zunächst die Gasuhr 8 angeschlossen. Damit herrscht in der Apparatur Umgebungsdruck. Nach dem Öffnen des Probenahmeventils 1 strömt das Dreikomponentengemisch Öl-Toluol-Propan in die Probenahmeapparatur. Im ersten Probenahmegefäß kondensiert



- | | |
|----------------------------|----------------|
| 1: Probenahmeventil | 6: Kochplatte |
| 2: erstes Probenahmegefäß | 7: Dewargefäße |
| 3: zweites Probenahmegefäß | 8: Gasuhr |
| 4: drittes Probenahmegefäß | 9: Vakuumpumpe |
| 5: Becherglas | a-f: Glashähne |

Abb. 30 Probenahmeapparatur

bei 100 °C das gesamte Öl sowie ein Teil des Toluols. Im zweiten und dritten Probenahmegefäß kondensiert bei -42 °C das gesamte Toluol.

Bei der Probenahme muß die Geschwindigkeit so bemessen werden, daß alles Toluol in den beiden Kühlfallen kondensiert wird.

Propan mit der Siedetemperatur -42 °C durchströmt die drei Probenahmegefäße und wird in der Gasuhr gemessen.

Nach dem Schließen des Probenahmeventils wird das zum zweiten Probenahmegefäß 3 gehörige Dewargefäß entfernt.

Nachdem das Propan abgetrennt ist, wird die Gasuhr 8 abgeklemmt und die Vakuumpumpe 9 angeschlossen.

Bei einem Druck von etwa 1 Torr verdampft das gesamte Toluol in den Probenahmegefäßen 1 und 2 und kondensiert im Probenahmegefäß 3.

Bei 1 Torr beträgt die Siedetemperatur von Toluol -24 °C. Der relative Fehler in Bezug auf die verbleibende Toluolmasse beträgt etwa $\pm 1,2\%$.

Die Apparatur bleibt etwa drei bis vier Minuten unter Vakuum stehen. Anschließend werden alle Hähne geschlossen und die Probenahmegefäße aus der Apparatur entnommen. Nach Temperatúrausgleich werden sie belüftet und gewogen. Die Masse der Proben ergibt sich aus der Differenzwägung mit den leeren Probenahmegefäßen. Die Masse des Propans wird aus dem gemessenen Volumen, der Temperatur und der Dichte bei dem betreffenden Druck ermittelt. Bei einem Betriebsvolumen der Versuchsanlage von 4.85 l wurden für jeden Meßpunkt 1 - 2 l Propan unter Normalbedingungen abgelassen. Damit war die Gasmenge so groß, daß eine Gasuhr eingesetzt werden konnte. Dies begrenzte den zeitlichen Aufwand für eine Probenahme auf etwa sechs Minuten.

Für die Probenahme bei Systemen mit Schieferöl und Propan ohne Schleppmittel ist der Versuchsaufbau im Prinzip derselbe wie in Abb. 33. Die Kühlfallen 3 und 4 sowie die Dewargefäße 7 entfallen.

9. Ermittlung der Lösegeschwindigkeiten

Vor Beginn der Extraktionsversuche wurde die Geschwindigkeit, mit der sich Schieferöl in verschiedenen Extraktionsmitteln löst, bestimmt.

Zunächst wurden Versuche im Zweiphasengebiet des pseudo-binären Systems Schieferöl-Propan durchgeführt. Bei den Versuchen wurde folgendermaßen verfahren:

Im Mischer wurde bei 120 °C Propan bis zu einem Druck von ca. 15 bar vorgelegt. Dann wurde unter Rühren mit 1500 Upm ein Gemisch aus 700 g Schieferöl und 250 ml wässr. Sodalösung (3 Gew.%) zugepumpt. Nachdem der Autoklav mit Flüssigphase gefüllt war, wurde mit Hilfe einer Flüssiggaspumpe Propan innerhalb von ca. 5 Minuten unter weiterem Rühren auf den Enddruck von 80 bar bzw. 150 bar aufgefüllt. Diese Vorgehensweise hat zwei Vorteile:

- 1) Propan löst sich bereits während des Zupumpens im Ölanteil der Emulsion. Dadurch wird das vorher spezifisch etwas schwerere Schieferöl leichter als die wässrige Phase und hat besseren Kontakt mit der Gasphase.
- 2) Durch den verbesserten Stoffübergang des Öls in die Gasphase und des Propans in die Flüssigphase findet der Ausgleich der Temperaturdifferenz, die durch Zupumpen von kalter Flüssigkeit in den Autoklaven eingetreten ist, schneller statt.

Der Zeitpunkt, bei dem Enddruck und Endtemperatur konstant werden, wurde als Lösungsbeginn betrachtet. Vor der ersten Probenahme war eine Blindprobe zu entnehmen, um die Kapillare zur Probenahme durchzuspülen. Dann wurde die Probenahmeapparatur an die Kapillare angeschlossen. Wegen dieser Vorbereitungen konnte die erste Probe aus der Gasphase erst nach drei Minuten gezogen werden. Während der Vorbereitung wurde der Autoklav zwei Minuten gerührt und nach Abstellen des Rührers eine Minute gewartet, bis Phasentrennung eingetreten war. Nach einer Probenahme wurde jeweils zwei Drittel des

Zeitintervalls bis zur nächsten Probenahme gerührt und ein Drittel für die Phasentrennung gewartet. In Abb. 31 sind die Ölgehalte in der Fluidphase als Funktion der Zeit bei 120 °C und 80 bar und 150 bar dargestellt.

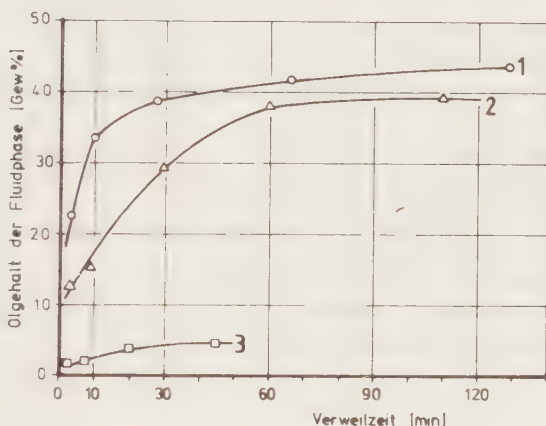


Abb. 31 Ölgehalte des überkritischen Propane bei 120 °C und 80 bar und 150 bar in Abhängigkeit von der Zeit
Kurve 1: Ausgangssuspension, 150 bar
Kurve 2: Ausgangssuspension, 80 bar
Kurve 3: teilextrahierte Suspension, 80 bar

Bei den Kurven 1 und 2 handelt es sich um die Ausgangssuspension. Bei 150 bar verläuft infolge der höheren Dichte des Propane (Dichte bei 150 bar: 0,39 g/cm³ gegenüber 0,31 g/cm³ bei 80 bar) der Kurvenanstieg steiler. Das Phasengleichgewicht hat sich nach ca. zwei Stunden eingestellt (vergl. Abb. 10 in Abschn. 4). Bei 150 bar

sind nach 10 Minuten 75% des Phasengleichgewichts erreicht, bei 80 bar dagegen erst 40%. Die Lösegeschwindigkeit steigt mit dem Druck stärker an als die Beladung der Gasphase mit Öl.

Kurve 3 stellt den Konzentrationsverlauf mit der Zeit eines Schieferöls dar, von dessen organischem Anteil bereits 45% extrahiert waren. Das restliche Schieferöl enthielt 33,3 Gew.% Feststoff. Die Kurve liegt wesentlich flacher. Das bedeutet, daß die Lösegeschwindigkeit langsamer geworden ist. Auch die Löslichkeit des Öls hat stark abgenommen. Das deutet darauf hin, daß die leicht löslichen Anteile als Schleppmittel wirken.-

Bei der Bestimmung der Lösegeschwindigkeit in Anwesenheit eines Schleppmittels wurden die Versuche unter solchen Bedingungen durchgeführt, daß das pseudoternäre System Schieferöl-Toluol-Propan einphasig war.

Der Versuchsablauf blieb unverändert. Schieferöl, Schleppmittel und Sodalösung wurden in Form einer homogenisierten Emulsion in den Autoklaven gepumpt.

Den Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Ölgehalts der Fluidphase im pseudoternären System Schieferöl-Toluol-Propan im einphasigen Gebiet bei 120 °C und 80 bar (Kurve 2) mit dem pseudobinären System Schieferöl-Propan im zweiphasigen Gebiet bei denselben Bedingungen (Kurve 1) zeigt Abb. 32.

Im ternären System besteht die Zusammensetzung der Gasphase nach 3 Minuten aus 41,5 Gew.% Öl, 12 Gew.% Toluol und 46,5 Gew.% Propan. Die Beladung der Gasphase beträgt zu diesem Zeitpunkt etwa 67% des asymptotisch erreichten Endwerts.

Dabei hat sich nach drei Minuten in Hinsicht auf das Toluol bereits die Endbeladung eingestellt. Der Stoffübergang für Toluol verläuft offenbar schneller als der für Schieferöl.

Im binären System beträgt der Ölgehalt der Gasphase nach drei Minuten vergleichsweise ca. 25% des Endwerts.

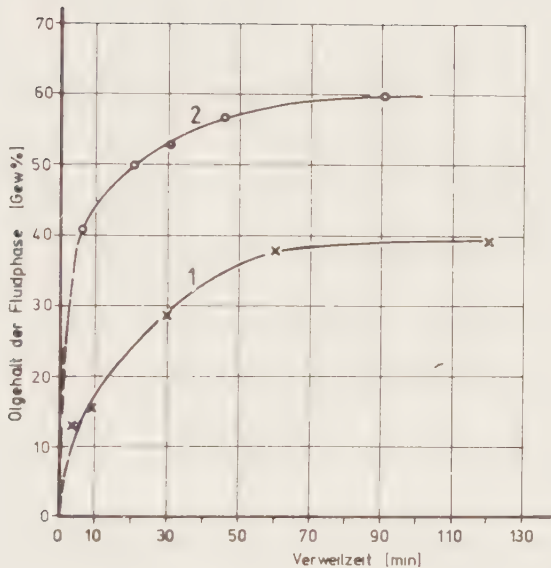


Abb. 32 Ölgehalte in den Fluidphasen aus Propan und Propan und Toluol bei 120 °C und 80 bar in Abhängigkeit von der Zeit
Überkritische Lösungsmittel:
Kurve 1: Propan
Kurve 2: Propan und 12 Gew.% Toluol

Der Vergleich der beiden Kurven zeigt, daß der Stoffübergang bei Verwendung eines Schlepptmittels beschleunigt (steilerer Anstieg) und die Lösefähigkeit der Gasphase verbessert wird (höherer Endwert).

In Abb. 33 ist die Löslichkeit des Öls in einem Gemisch aus Äthan und Toluol bei 80 °C und 170 bar in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

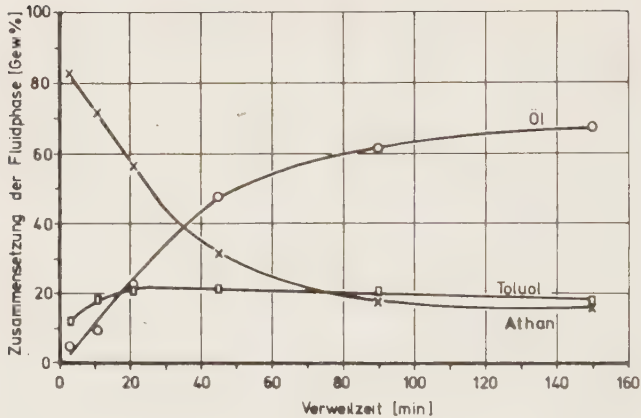


Abb. 33 Ölgehalt des überkritischen Äthans bei 80 °C und 170 bar in Abhängigkeit von der Zeit

Unter diesen Bedingungen hat die Gasphase in etwa dieselbe Dichte wie die Gasphase aus Propan mit 12 Gew.% Toluol bei 120 °C und 80 bar.

Der Toluolgehalt der Gasphase erreicht bereits nach 20 Minuten seinen Endwert. In der Anfangsphase ist der Toluolgehalt der Gasphase größer als der Ölgehalt. Nach drei Minuten beträgt die Konzentration des Toluols in der Gasphase 60% des Endwerts. Zum selben Zeitpunkt beträgt die Konzentration des Öls in der Gasphase 8% des Endwerts. Demnach löst sich Toluol ca. 7-8 mal schneller in der Gasphase als Schieferöl.

Da die Auflösung des Schieferöls in einer Gasphase aus Propan und dem Schleppmittel Toluol von allen untersuchten Systemen am schnellsten erfolgte, wurden die Extraktionsversuche vorwiegend mit dem System Schieferöl-Toluol-Propan durchgeführt.

10. Halbkontinuierliche Kreuzstromextraktionen von Schieferöl mit überkritischem Propan und Toluol als Schleppmittel

10.1 Vorversuche zur Erzeugung von feststofffreiem Öl

Wie in Abschnitt 4 bereits erwähnt, mußte zur Messung von Phasengleichgewichten zunächst feststofffreies Öl erzeugt werden. Die mit diesem Öl gemessenen Phasengleichgewichte dienten als Grundlage für die späteren Extraktionsversuche. Die Vorversuche wurden folgendermaßen durchgeführt:

600 g Schieferöl mit einem Feststoffanteil von 25 Gew.% wurden zusammen mit 260 g Toluol in den Mischer gepumpt. Danach wurde bis zu 80 bar Propan zugegeben und bei 119°C eine Stunde gerührt. Nach einer Stunde Stillstandszeit bestand die Gasphase aus 60 Gew.% Öl, 30 Gew.% Toluol und 10 Gew.% Propan.

Zu Beginn der Extraktion waren Abscheider und Regenerator mit reinem Propan bei 119°C bzw. 170°C und 80 bar gefüllt.

Als Abscheider wurde in diesem und allen folgenden Versuchen der Druckbehälter B3 in Abb. 24 benützt. Der Druckbehälter B2 diente als Gasvorratsbehälter für den Ausgleich von Leckverlusten.

Innerhalb von 5 Stunden wurden bei einer Kreislagsmenge von etwa 0,8 l/h (bei 119 °C und 80 bar) 350 g Öl extrahiert.

Dabei kondensierten im Abscheider 93 g Öl, im Regenerator 257 g Öl zusammen mit Toluol aus. Die Flüssigphasen wurden aus den Druckbehältern entnommen und zusammengegeben. Die Flüssigkeit enthielt keinen Feststoff.

Das Toluol wurde abdestilliert. Mit dem Öl wurden Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt. Das mittlere Molekulargewicht ergab sich zu 285 g/mol.

Der Ölgehalt des Rückstands betrug 40 Gew.%. Ca. 77% des eingefüllten Öls wurden extrahiert.

Die Extraktion wurde mehrfach wiederholt, bis eine genügend große Ölmenge gewonnen war.

10.2 Durchführung der halbkontinuierlichen Extraktionen

Bei der Kreuzstromextraktion muß für die Einhaltung der thermodynamischen Bedingungen gesorgt werden.

Daneben ist die Erfassung des Massenstroms des Extraktionsmittels und des extrahierten Öls notwendig.

Um diese Massenströme möglichst zuverlässig zu erfassen, muß verhandelt werden, daß im Abscheider extrahiertes Öl kondensiert. Letzteres kann vor allem im Anfahrzustand geschehen, wenn in der Fluidphase des Mischers mehr als 50 Gew.% Öl und weniger als 11 Gew.% Toluol enthalten sind, während im Abscheider und Regenerator reines Propan vorgelegt ist. Das sei anhand von Abb. 34 erläutert.

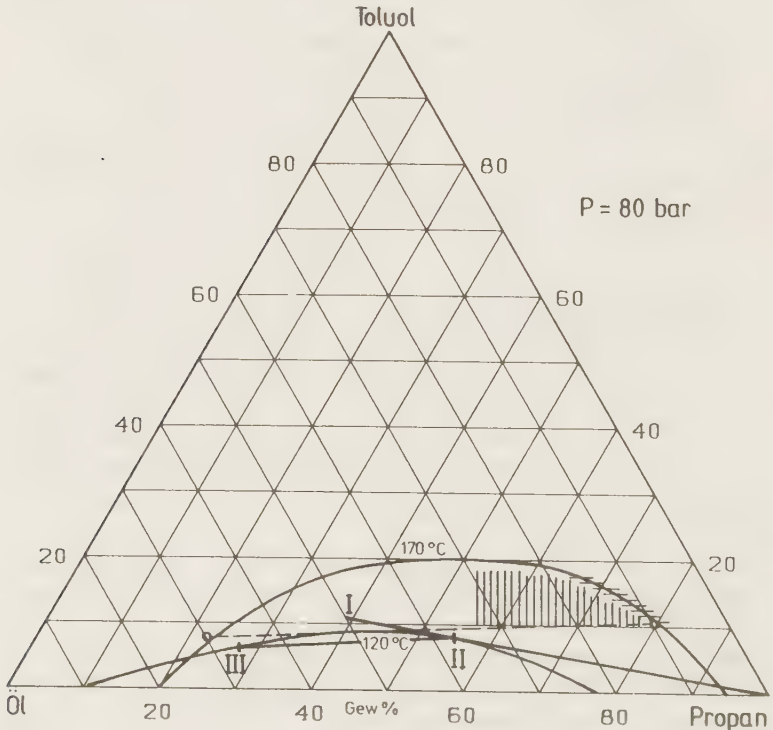


Abb. 34 Darstellung von Anfahrzuständen im Phasengleichgewichts-Diagramm

Wird das Schleppmittel mit dem Öl dem Mischer zugegeben, so laufen folgende Vorgänge ab:

- 1) Die Fluidphase im Mischer entspricht Zustandspunkt I; sie vermischt sich im Abscheider mit reinem Propan. Liegt der Zustandspunkt I so, daß die Mischungsgerade die Binodalkurve bei 120 °C berührt oder schneidet, so fällt im Abscheider Flüssigphase mit einer Zusammensetzung, die Punkt III entspricht, aus.
- 2) Im Mischer selbst vermischt sich Fluidphase mit reinem Propan aus dem Regenerator. Infolge des Eintrags von Propan verringert sich der Toluolgehalt in der Fluidphase im Mischer. Das System aus Öl, Toluol und Propan zerfällt in zwei Phasen.

Die nachteiligen Mischeffekte, die mit dem beschriebenen Verfahren verbunden sind, werden bei den weiteren Versuchen durch folgende Maßnahmen vermieden:

Vor Beginn der Versuche wird die gesamte Apparatur mit einer Mischung aus Propan und Toluol gefüllt, wie sie im Extraktor verwendet wird.

Der im Mischer erzeugte Ölgehalt bei Beginn der Extraktion muß so groß sein, daß bei der unvermeidbaren Verdünnung, die auf dem Weg über den Abscheider in den Regenerator eintritt, der Zustandspunkt im Abscheider innerhalb des Bereichs zwischen Zustandspunkt I und der Binodalkurve liegt (senkrecht schraffierter Bereich).

Nach Erhöhung der Temperatur zerfällt die aus dem Abscheider angelieferte Mischung in eine ölarme Gasphase und eine ölreiche Flüssigphase, deren Lage durch eine Konnode gegeben ist.

Zu Beginn wurde in den Druckbehältern der Versuchsanlage ein Gemisch aus Propan und Toluol mit ca. 12-15 Gew.% Toluol bei den beabsichtigten Extraktionsbedingungen hergestellt. Die benötigte Toluolmenge kann folgendermaßen ermittelt werden:

Mit den im Regenerator verwendeten Drahtwendeln betrug das Betriebsvolumen der Apparatur 4850 cm^3 . Davon waren $1,5 \text{ l}$ bei 170°C , der Rest bei 120°C und 80 bar gefüllt.

Die Dichte einer Fluidphase aus $88 \text{ Gew.}\%$ Propan und $12 \text{ Gew.}\%$ Toluol bei 120°C und 80 bar wurde zu $0,45 \text{ g/cm}^3$ bestimmt.

Da die Dichte bei 170°C nicht gemessen werden konnte, wurde mit diesem Wert für die ganze Apparatur gerechnet. Die benötigte Toluolmenge ergibt sich damit zu 262 g .

Die auf Prozeßtemperatur gebrachten Druckbehälter wurden mit Hilfe einer Vakuumpumpe leergesaugt. Dann wurden ca. 260 g Toluol in den Mischer gepumpt. Mit einer Flüssiggaspumpe wurde anschließend der Mischer unter Rühren auf einen Druck von 80 bar gebracht. Danach wurden der Abscheider und der Regenerator mit reinem Propan auf 80 bar aufgefüllt. Nach 30 Minuten langem Rühren wurde die Kreisgaspumpe eingeschaltet.

Es wurde so lange umgepumpt, bis in den Fluidphasen des Abscheiders und des Regenerators mehr als $10 \text{ Gew.}\%$ Toluol enthalten waren. Dies war in der Regel nach 60 Minuten der Fall. Nach Abschalten der Kreisgaspumpe wurden die Druckbehälter mit Ventilen gegeneinander abgesperrt. Der Mischer wurde vollständig entleert.

Zur Einstellung des ternären Anfahrzustandes im Abscheider und im Regenerator wurde der Mischer mit der folgenden Mischung gefüllt, die in einem Dreihalskolben bei 90°C durch intensives Rühren hergestellt worden war:

990 g Ölsuspension,
 160 g Toluol,
 200 cm^3 Wasser und 6 g Kalk.

Die homogenisierte Emulsion wurde unter Rühren in den 120°C heißen Mischer gepumpt, in dem ca. 15 bar Propan vorgelegt waren. Anschließend wurde mit Propan unter Rühren auf 80 bar aufgefüllt. Es wurde 1 Stunde gerührt und nach Abstellen des Rührers 1 Stunde gewartet.

Nach dem Öffnen der Absperrventile zu Abscheider und

Regenerator wurde die Kreisgaspumpe für 120 Minuten eingeschaltet. Nach dem Abstellen der Pumpe wurden die Druckbehälter wiederum gegeneinander abgesperrt und aus den Gasphasen des Abscheiders und des Regenerators Proben entnommen. Im Abscheider bestand die Fluidphase aus 15,8 Gew.% Öl, 17 Gew.% Toluol und 67,2 Gew.% Propan, im Regenerator aus 17 Gew.% Öl, 14 Gew.% Toluol und 69 Gew.% Propan.

Die Übereinstimmung wurde für die Vorbereitung des Extraktionsprozesses für ausreichend angesehen.

Der Mischer wurde vollständig entleert. Der Rückstand bestand nach Abdestillieren des Toluols aus 778 g Suspension mit 63,7 Gew.% Öl und 36,3 Gew.% Feststoff.

Während der Vorbereitung des Extraktionsversuches wurden somit 212 g Öl aus dem Mischer in Abscheider und Regenerator transportiert, das entspricht 22 Gew.% des eingesetzten Öls. Die Dichtemessung nach Beendigung des Umpumpens ergab für die Gasphase des Abscheiders einen Wert von $0,48 \text{ g/cm}^3$.

Somit waren im Abscheider

$m = 1800 \text{ cm}^3 \cdot 0,48 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,158 = 136,5 \text{ g}$ Öl gelöst.

Kontrollmessungen, bei denen die Fluidphase im Abscheider abgelassen und analysiert wurde, ergaben eine Übereinstimmung mit dem nach der obigen Methode erhaltenen Wert von $\pm 5,5\%$.

In den Regenerator waren somit $75,5 \text{ g} \approx 76 \text{ g}$ Öl gelangt.

Durch die vorausgegangenen Maßnahmen waren Abscheider und Regenerator mit einem Gemisch aus Öl, Toluol und Propan gefüllt worden, welches der bei der Extraktion zu erwartenden Zusammensetzung des Kreisgases entsprach.

Nach Einfüllen von Propan in den Mischer bis zu einem Druck von 15 bar wurde für die Extraktion der Mischer bei 120°C mit

920 g Schieferöl mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.%,

140 g Toluol und

206 g Kalklösung gefüllt.

Danach wurde Propan bis zu einem Druck von 80 bar zugepumpt.

Nach einer Stunde Rühren und einer weiteren Stunde Verweilzeit bei Stillstand wurden die Absperrventile geöffnet und die Kreisgaspumpe und der Rührer eingeschaltet. Während des Versuchs lief der Rührer ständig mit ca. 120 Upm. Aus der Gasphase von Mischer, Abscheider und Regenerator wurden laufend Proben entnommen und analysiert. Die gesamte aus dem Mischer abtransportierte Fluidphase wurde durch das Dichtemeßgerät geführt. So konnte die Dichte ständig verfolgt werden. Druckverluste durch kleine Lecks wurden mit Hilfe des Gasvorratsbehälters manuell ausgeglichen. Das Produkt wurde während der gesamten Versuchsdauer von 6,5 h im Sumpf des Regenerators kumulativ gesammelt. Am Ende des Extraktionsversuches wurde eine Probe aus der Flüssigphase des Regenerators entnommen und analysiert. Die Inhalte der Druckbehälter wurden abgelassen und auf ihre Zusammensetzung untersucht. Das im Produkt gelöste Toluol wurde abdestilliert. Anschließend wurde eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt. Vom Extraktionsrückstand wurden Wasser und Toluol abdestilliert. Proben des trockenen Rückstands wurden bei 1000 °C geglüht, um den Restgehalt an organischem Material zu ermitteln. Der Verlauf der Extraktion soll anhand der folgenden Abbildungen erläutert werden.

In Abb. 35 ist das Phasengleichgewicht des Systems Schieferöl-Toluol-Propan bei den Bedingungen des Extraktionsversuches dargestellt. Die Binodalkurve bei 120 °C repräsentiert die Verhältnisse im Mischer und Abscheider, die Binodalkurve bei 170 °C die Verhältnisse im Regenerator. Infolgr der hohen Lösegeschwindigkeit im Vergleich zur Umwälzgeschwindigkeit von 2,4 l/h ist der Ölgehalt der Fluidphase des Mixers zu Beginn hoch. Dieser Zustand ist durch den Punkt I im Diagramm gekennzeichnet. Durch die Überführung der Fluidphase mit hohem Ölgehalt aus dem Mischer in den Abscheider nimmt die Ölbeladung im Abscheider nach einer Anlaufzeit zu und durchläuft ein Maximum, wie in Abb. 36 dargestellt ist. Gleichzeitig

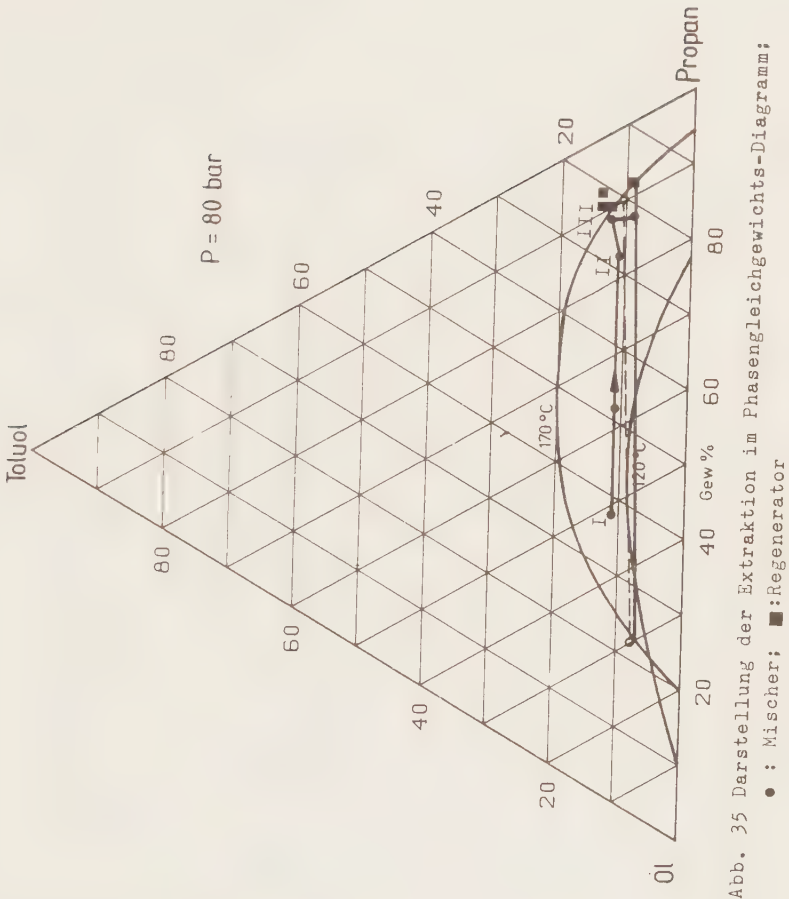


Abb. 35 Darstellung der Extraktion im Phasengleichgewichts-Diagramm;

wird Kreisgas aus dem Regenerator in den Mischer überführt und dort mit der vorhandenen Fluidphase vermischt. Dadurch sinkt der Ölgehalt in der Fluidphase des Mixers ab. Dieser Vorgang ist in Abb. 35 durch den Pfeil von I nach II und III repräsentiert. Mit dem Ölgehalt sinkt auch die Dichte der Fluidphase ab, wie aus Abb. 37 zu ersehen ist. Der Toluolgehalt hingegen verändert sich während der

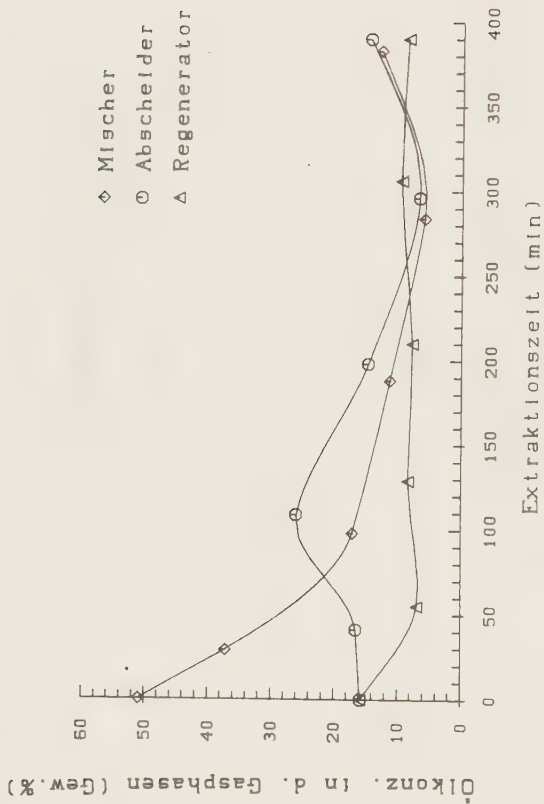


Abb. 36 Verläufe der Ölkonzentrationen in den Druckbehältern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

Extraktion in den einzelnen Autoklaven vergleichsweise wenig, wie die Abb. 38 zeigt.

Da das Kreisgas wegen der weiter oben beschriebenen Maßnahmen relativ gleichbleibende Öl- und Toluolgehalte besitzt, stellt sich im weiteren Verlauf der Extraktion



Abb. 37 Dichte der Fluidphase zwischen Mischer und Abscheider
in Abhängigkeit von der Extraktionszeit

ein angenähert stationärer Zustand in Bezug auf die Massenstromdichte von Propan und Toluol ein. Die Schwankungen in den Konzentrationen des Toluols in den Fluidphasen von Mischer, Abscheider und Regenerator kommen dadurch zustande, daß zu Beginn der Extraktion die Schleppmittelgehalte in den einzelnen Autoklaven

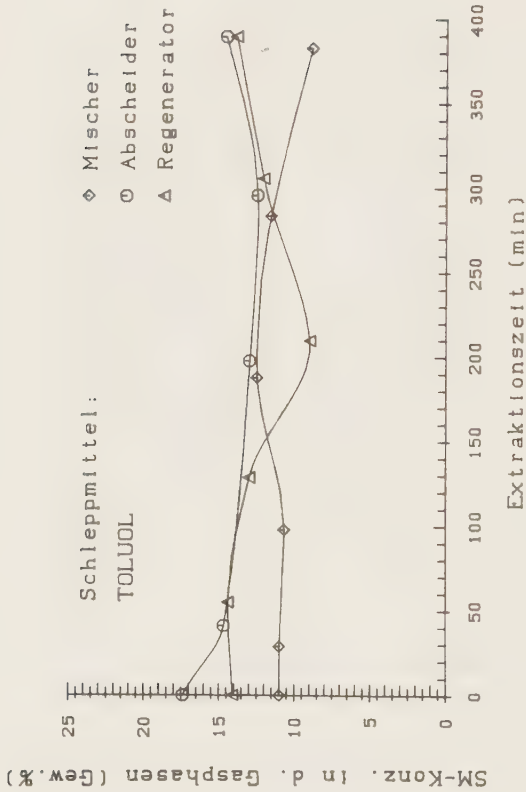


Abb. 38 Verlaufe der Schleppmittelkonzentrationen in den Druck-
behältern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

trotz aller getroffenen Maßnahmen verschieden sind und mit zeitlicher Verzögerung vermischt werden.

Die Schwankungen im Ölgehalt kommen durch die fortschreitende Extraktion des Öls aus der im Mischer befindlichen Suspension zustande.

11. Versuchsauswertung

An einem Beispiel soll der Gang der Versuchsauswertung dargestellt werden.

Für einen Extraktionsversuch werden 920 g Schieferöl mit einem Feststoffgehalt von 25,0 Gew.% in den Mischer eingefüllt. Damit sind 690 g Öl bei Beginn im Mischer vorhanden. Die eingefüllte Feststoffmenge beträgt 230 g.

Weiterhin werden 206 g Kalklösung eingesetzt (3 Gew.%). Das Massenverhältnis Aufschlämmittel/eingebrachter Feststoff beträgt demnach 0,9.

Die Versuchsdauer beträgt $V_d = 6,5$ h.

Ein Verlängern des Versuchs über diese Zeit hinaus hat keinen großen Effekt, da in Vorversuchen festgestellt worden war, daß bei Verlängern dieser Versuchsdauer um 1 h sich die extrahierte Ölmenge nur noch um 1 Gew.% erhöhte.

Der mittlere Ölgehalt im Mischer kann aus dem Verlauf der Ölkonzentration mit der Zeit ermittelt werden (Abb.36).

Die Integration wird grafisch oder numerisch mit dem Programm INTGRL /37/ (Anhang Teil A VI) durchgeführt.

Der zeitliche Mittelwert des Ölgehalts im Mischer wird zu $\bar{w}_{\text{Öl},M} = 15,6$ Gew.% ermittelt.

Die mittleren Ölgehalte in Abscheider und Regenerator werden auf die gleiche Weise ermittelt. Für den vorliegenden Fall ergibt sich der mittlere Ölgehalt im Abscheider zu $\bar{w}_{\text{Öl},A} = 15,2$ Gew.% und der mittlere Ölgehalt im Regenerator zu $\bar{w}_{\text{Öl},R} = 8,9$ Gew.%.

Aus dem zeitlichen Verlauf des Schleppmittelgehalts wird analog der mittlere Toluolgehalt bestimmt. Es ergibt sich für den mittleren Toluolgehalt

des Mixers: $\bar{w}_{SM,M} = 11,3$ Gew.%,

des Abscheiders: $\bar{w}_{SM,A} = 13,5$ Gew.% und

des Regenerators: $\bar{w}_{SM,R} = 12,1$ Gew.%.

Aus der Flüssigphase des Regenerators wird am Ende der Extraktion eine Probe entnommen. Die Zusammensetzung beträgt:

68,5 Gew.% Öl, 8,0 Gew.% Toluol und 23,5 Gew.% Propan.
Diese Zusammensetzung entspricht einem Zustandspunkt auf dem Flüssigphaseast der Binodalkurve bei 170 °C und 80 bar (siehe Abb. 35).

Das kondensierte Produkt bei der Entleerung des Regenerators setzt sich aus drei verschiedenen Anteilen zusammen, wie in Abb. 39 gezeigt ist.

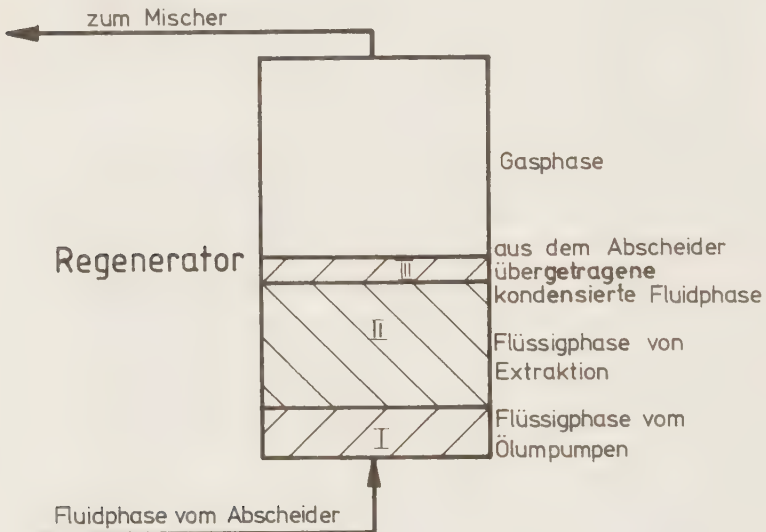


Abb. 39 Darstellung der Produktanteile des Regenerators

nämlich

einem Anteil, der von der Einstellung des ternären Anfahrzustandes stammt (schraffierter Bereich I),

einem Anteil, der während der Extraktion anfällt (schraff. Bereich II) und

einem Anteil, der der Differenz der Konzentrationen des Öls entspricht, die am Beginn und am Ende der Extraktion im Abscheider vorhanden sind. Letzterer ist mit etwa 2% des Gesamtkondensats in der Größenordnung des Meßfehlers.

Bei 90 °C und 20 Torr wird Toluol vom Öl abdestilliert. Der Rückstand besteht aus 619 g Öl, das vollständig entascht ist.

Von 619 g muß die durch die Einstellung des ternären Anfahrzustandes in die Flüssig- und Gasphase des Regenerators eingebrachte Ölmenge I in Höhe von 76 g abgezogen werden. Außerdem muß die Ölmenge III in Abb. 39 abgezogen werden. Am Beginn der Extraktion beträgt der Ölgehalt im Abscheider 15,8 Gew.%, am Ende 14,6 Gew.%.

Die Dichten dieser beiden Fluidphasen werden zu 0,48 g/cm³ ermittelt. Damit werden

$$V_{\text{Abscheider}}^{\rho_F} (w_{\text{Öl,A,Anf.}} - w_{\text{Öl,A,Ende}}) = 10 \text{ g Öl}$$

aus dem Abscheider in den Regenerator übergeführt.

Die durch die Extraktion erzeugte Ölmenge II beträgt demnach 619 g - (76 g + 10 g) = 533 g.

Von 619 g eingetragenen Öl sind somit 533 g gewonnen.

Dies entspricht einer Ausbeute von 77,2%.

Der in der Kalkmilch suspendierte Extraktionsrückstand wird durch ein Ventil, das mit einem Hochdruckrohr mit 3 mm Innendurchmesser verbunden ist, abgezogen. Die Suspension steht längere Zeit im Mischer. Die dadurch hervorgerufene Pfropfenbildung verhindert ein gleichmäßiges Abziehen der Suspension. Vollständiges Öffnen des Ventils ist erforderlich, um den Rückstand aus dem Mischer zu bringen. Mit der Entnahme des Rückstands ist ein sehr starker Druckabfall verbunden, der das Auskondensieren von Öl aus der Fluidphase zur Folge hat.

Nach dem Abdestillieren von 196 cm³ Wasser beträgt die Masse des Extraktionsrückstandes 387 g. Die Mischung aus Feststoff und organischem Material ist ein schwarzgefärbtes, feinstkörniges bis pulverförmiges trockenes Produkt.

Proben dieses Rückstands werden bei ca. 1000 °C geglüht. Die gravimetrische Analyse ergibt 229,5 g Feststoff = 59,3 Gew.% und 157,5 g organisches Material = 40,7 Gew.%. Es enthält noch ca. 6 g Kalk aus dem Aufschlammittel.

Mit 533 g Produktöl + 387 g Extraktionsrückstand $\approx$
920 g eingesetztes Schieferöl + 6 g Kalk ist die Gesamt-
massenbilanz nahezu erfüllt.

Der Inhalt des Abscheiders bei Ende der Extraktion beträgt
140 g. Nach Abdestillieren des Toluols bei 20 Torr und
90 °C besteht der Rückstand aus 120 g Öl. 18 g Toluol und
2 g Wasser sind abdestilliert. Die im Rückstand vorhandene
Feuchtigkeit reagiert basisch. Es handelt sich offenbar
um mitgerissene Kalklösung und nicht um Wasser, das in der
Fluidphase des Mixers gelöst ist.

Im Abscheider sind zu Beginn der Extraktion 136,5 g Öl in der
Fluidphase gelöst. 10 g sind im Verlauf der Extraktion in
den Regenerator überführt. Danach müßten sich im Abscheider
126,5 g Öl befinden. Die gefundene Menge von 120 g Öl stimmt
mit diesem Wert innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Das Volumen der Rohrleitungen ist im Verhältnis zum
Volumen der Anlage so klein, daß eine Berücksichtigung
nicht erforderlich ist.

Der freie Gasraumanteil des Mixers vor dem Auffüllen mit
Propan beträgt 270 cm³, wie die nachfolgende Aufstellung
zeigt:

$$\begin{aligned}\text{Volumen des Autoklaven} &= 1550 \text{ cm}^3 - \\ \text{Volumen der Ölsuspension} &\approx 920 \text{ cm}^3 - \\ \text{Volumen des Toluols} &= 160 \text{ cm}^3 - \\ \text{Volumen der Kalklösung} &= 200 \text{ cm}^3 = \\ &= 270 \text{ cm}^3.\end{aligned}$$

Das sind 17,4% des Mischervolumens.

Der freie Gasraumanteil des Mixers bei Ende der Extraktion
beträgt:

$$\begin{aligned}\text{Volumen des Autoklaven} &= 1550 \text{ cm}^3 - \\ \text{Volumen des Extraktionsrückstands} &\approx 387 \text{ cm}^3 - \\ \text{Volumen der Kalklösung} &= 195 \text{ cm}^3 = \\ &= 968 \text{ cm}^3.\end{aligned}$$

Das sind 62,5 % des Mischervolumens.

Die Dichte der dem Mischer entnommenen Suspension wird zu 1,02 bis 1,05 g/cm³ bestimmt. Im Gleichgewicht mit Propan im Autoklaven löst sich in dem organischen Material, das auf dem Feststoff haftet, etwas Propan. Das dürfte eine geringfügige Verminderung der Dichte unter den Versuchsbedingungen im Mischer zur Folge haben.

Der freie Gasraumanteil im Mischer nach Aufpressen des Propans kann folgendermaßen abgeschätzt werden:

Während der Extraktion werden 533 g Öl aus dem Mischer entfernt. Diese Ölmenge ist zum Teil in der Gasphase und zum Teil noch in der Suspension enthalten.

Es gilt daher:

$$533 \text{ g} = V_{\text{gas}} \rho_{\text{gas}} w_{\text{öl,gas}} + V_{\text{fl}} \rho_{\text{fl}} w_{\text{öl,fl}} ; \quad (25)$$

V_{gas} : Volumen des Gasraums im Mischer;

V_{fl} : Volumen der Suspensionsphase im Mischer.

Die mittlere Dichte des Produktöls wird zu $\rho_{\text{fl}} = 0,93 \text{ g/cm}^3$ bestimmt.

Die Fluidphase I enthält ca. 40 Gew.% Propan. Mit der Annahme, daß das restliche noch nicht gelöste Öl noch nicht mit Propan gesättigt ist, wird der Propangehalt des Öls mit der Hälfte des Wertes für das Propan in der Fluidphase angesetzt, d.h. $w_{\text{öl,fl}} = 0,8$.

Die Dichte der Gasphase wird zu $\rho_{\text{gas}} = 0,66 \text{ g/cm}^3$, die Konzentration des Öls in der Gasphase zu $w_{\text{öl,gas}} = 0,509$ bestimmt.

Wie oben gezeigt wird, beträgt der Gasraumanteil am Ende der Extraktion 968 cm³. Dieses Volumen steht am Beginn der Extraktion Gas- und Flüssigphase zur Verfügung. Als zweite Bestimmungsgleichung kann damit

$$V_{\text{gas}} + V_{\text{fl}} = 968 \text{ cm}^3 \quad (26)$$

geschrieben werden.

Gl. (26) eingesetzt in Gl. (25) ergibt:

$$V_{\text{gas}} 0,66 \cdot 0,509 + (968 - V_{\text{gas}}) 0,93 \cdot 0,8 = 533 ;$$

daraus folgt: $V_{\text{gas}} = 458 \text{ cm}^3$.

Das sind 29,5% des Mischervolumens.

Als mittlerer freier Gasraum des Mischers während der Extraktion wird das arithmetische Mittel aus dem Gasraum nach Aufpressen des Propans und dem Gasraum am Ende der Extraktion bezeichnet: $\bar{V} = 46\%$ des Mischervolumens.

Nach der in Abschnitt 6 geschilderten Methode wird der mittlere Kreisgasvolumenstrom zu $\dot{V}_1 = 2,4 \text{ l/h}$ erhalten.

Die mittlere Verweilzeit des Kreisgases im Mischer ergibt sich aus dem Mischervolumen V_M , dem mittleren Volumenstrom $\dot{V}_1$ und dem mittleren Gasanteil im Mischer während der Extraktion $\bar{V}$ zu

$$\text{VWZ} = \frac{V_M \bar{V}}{\dot{V}_1} = 18 \text{ min.}$$

Während der Versuchszeit von 6.5 h wird die Gasphase im Mischer demnach 22 mal gewechselt:

$$n = \frac{\dot{V}_1 V_d}{V_M \bar{V}} = 22.$$

Die während des Versuchs insgesamt umgepumpte Menge an Fluidphase beträgt 15,6 l.

Die mittlere Masse des extrahierten Öls pro insgesamt umgepumpte Menge an Fluidphase beträgt 34,2 g/l.

Damit ergibt sich die Raumzeit-Ausbeute, bezogen auf das Volumen des Mischers zu

$$\text{RZA} = \frac{\dot{m}_{\text{Öl3}}}{V_d V_M} = 53 \text{ g/lh.}$$

Aus dem mittleren Massenstrom $\dot{m}_{\text{Öl3}}$ und dem Querschnitt des Mischers von $39,6 \text{ cm}^2$ wird die mittlere Querschnittsbelastung während der Extraktion zu

$$Q = \dot{m}_{\text{Öl3}} / A_M = 2 \text{ g/cm}^2 \text{h erhalten.}$$

Bei der im Versuch verwendeten Lineargeschwindigkeit v der Gasphase von $v = \dot{V}_1 / A_M = 1 \text{ cm/min}$ kann noch kein Anzeichen von im Gasstrom schwebenden Feststoff gefunden werden.

12. Einfluß der Kreisgasgeschwindigkeit auf die Extraktion

In einem weiteren Versuch (Nr. 2 in Tab. 3 im Anhang AI) wurde mit einer geringeren Kreisgasgeschwindigkeit von 1,2 l/h die Extraktion über einen Zeitraum von 11 h verfolgt. Infolge der erhöhten mittleren Verweilzeiten sowohl im Mischer (37 min statt 18 min) als auch im Regenerator liegen die mittleren Ölgehalte höher: 20 Gew.% statt 16 Gew.% im Mischer und 14 Gew.% statt 9 Gew.% im Regenerator. Deshalb ist die Ausbeute mit 77% trotz verminderter Menge an insgesamt umgepumpter Fluidphase (12,7 l statt 15,6 l) während des Versuches ebenso hoch wie in dem in Kap. 11 beschriebenen Versuch.

Gleiche Ausbeute bei verminderter Menge an umgepumpter Fluidphase bedeutet, daß die mittlere Beladung größer ist, nämlich 43 g/l gegenüber 34 g/l. Die Raumzeit-Ausbeute hingegen ist mit 32 g/lh gegenüber 53 g/lh niedriger. Vergleichbare Mengen an Öl (549 g gegenüber 533 g) wurden in wesentlich verschiedenen Extraktionszeiten gewonnen.

Die Zustandspunkte der Gasphase im Regenerator liegen in der Nähe des Phasengleichgewichts, wie in Abb. 40 a dargestellt ist. Die Zahlen geben die zeitliche Reihenfolge der Probenahme an.

Der zeitliche Verlauf der Ölkonzentrationen in den Druckbehältern ist in Abb. 41 dargestellt. Der Konzentrationsverlauf im Mischer ist im Gleichgewichts-Diagramm 40 b eingezeichnet. Nach dem starken Konzentrationsabfall des Öls in der Gasphase des Mixers in der Anfangsphase der Extraktion nähert sich die Beladung im weiteren Verlauf an die Gleichgewichtskonzentration bei 170 °C an, d.h. im Mischer stellt sich die Ölkonzentration des Kreisgases ein. Die Auflösung von Öl in der Gasphase ist sehr gering geworden.

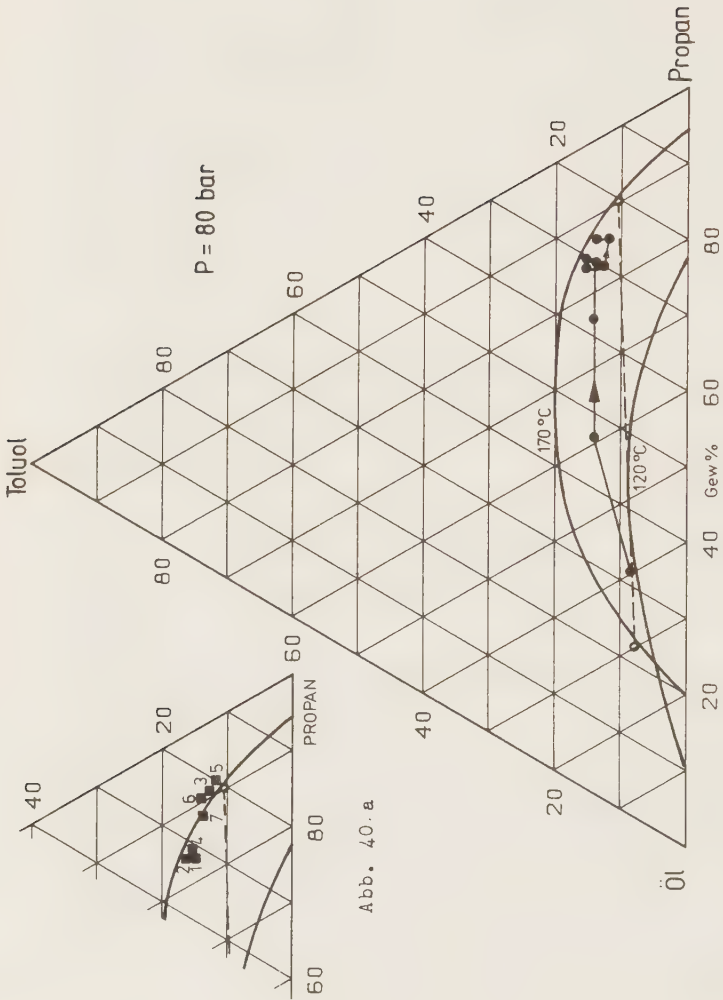


Abb. 40 b

Abb. 40 Darstellung der Extraktion im Phasengleichgewichts-Diagramm

●: Mischer; ■: Regenerator

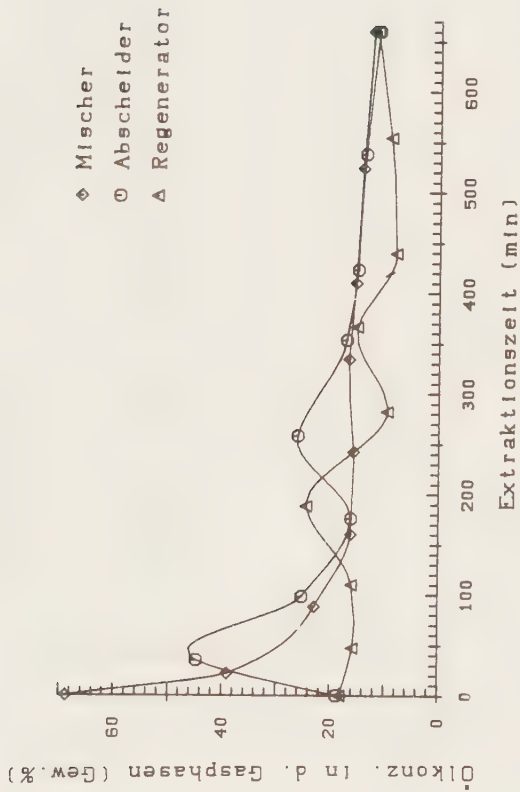


Abb. 41 Verlaufe der Ölkonzentrationen in den Druckbehältern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

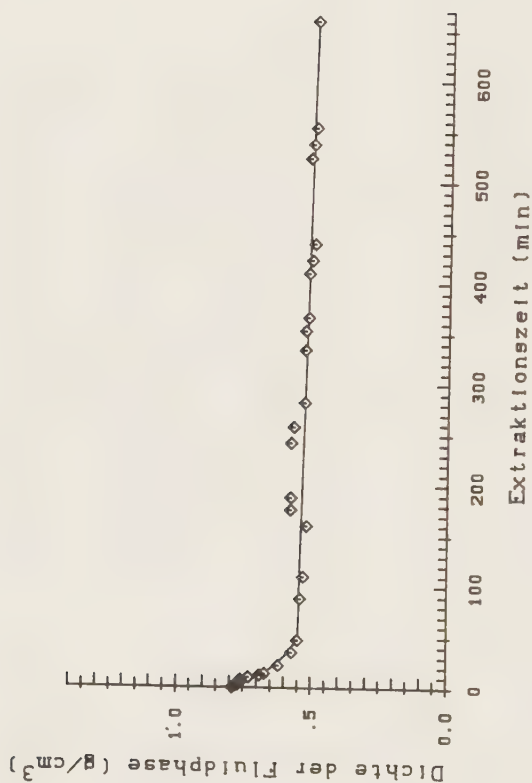


Abb. 42 Dichte der Fluidphase zwischen Mischer und Abscheider
in Abhängigkeit von der Extraktionszeit

Die mit dem Konzentrationsverlauf des Öls einhergehende Verringerung der Dichte ist in Abb. 42 dargestellt.

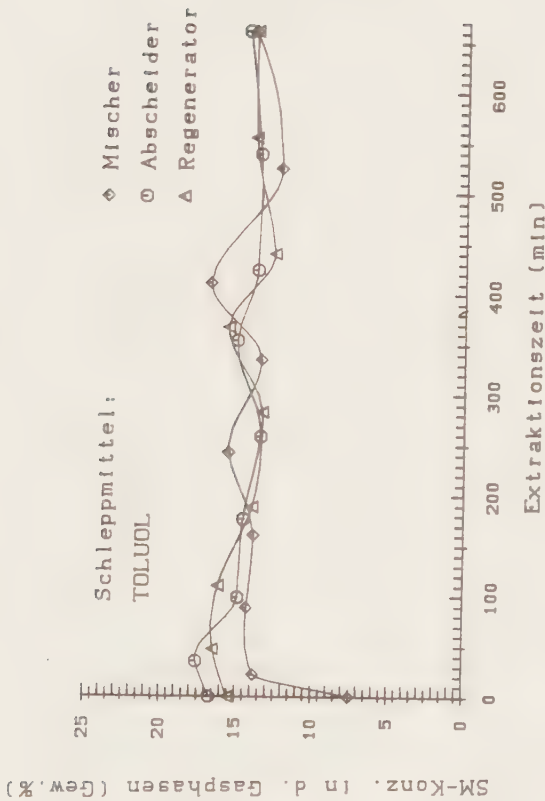


Abb. 43 Verlaufe der Schleppmittelkonzentrationen in den Druckbehältern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

Wie der Vergleich der Abb. 41 und 43 mit den Abb. 36 und 38 vorne zeigt, werden Unterschiede in den Öl- und Toluolgehaltender Gasphasen in den Druckbehältern infolge des kleineren Volumenstroms langsamer ausgeglichen.

Ein weiterer Versuch wurde mit einem Volumenstrom von 1,3 l/h bei einer Extraktionsdauer von 6,5 h durchgeführt (Versuch-Nr. 3 in Tab. 3 im Anhang AI). Die insgesamt umgepumpte Fluidphasemenge ist mit 8,5 l gegenüber den vorangegangenen Versuchen stark vermindert.

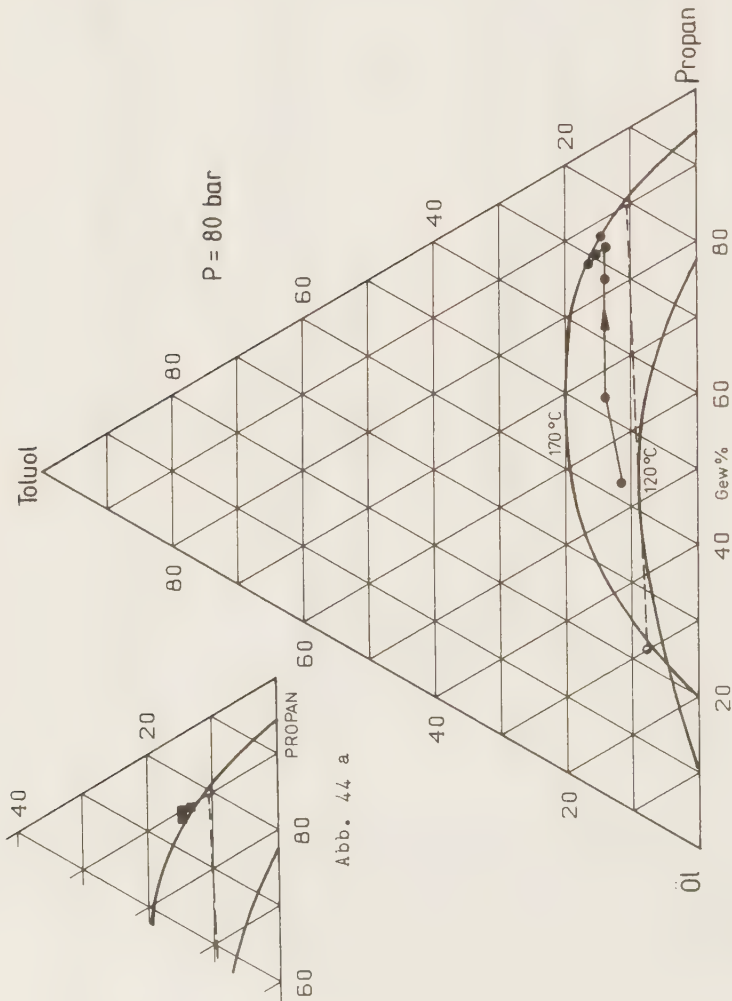


Abb. 44 Darstellung der Extraktion im Phasengleichgewichts-Diagramm
 ●: Mischer; ■: Regenerator

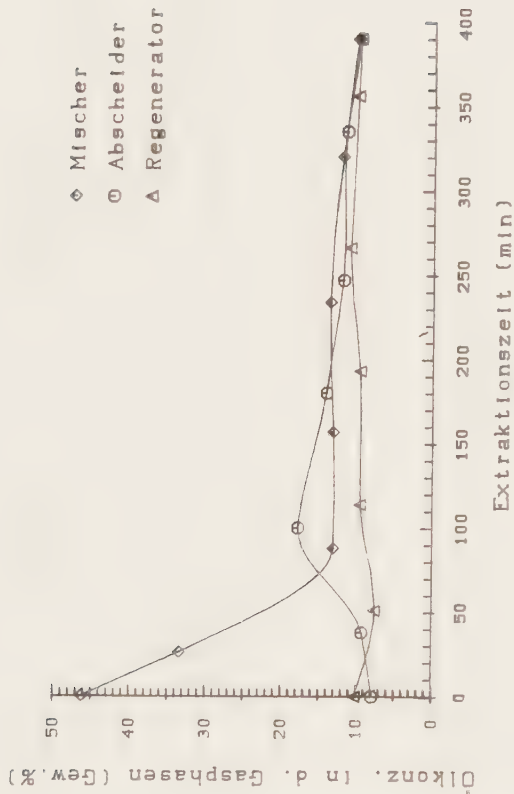


Abb. 45 Verlaufe der Ölkonzentrationen in den Druckbehältern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

Die extrahierte Ölmenge beträgt 340 g, d.h. die Ausbeute an extrahiertem Öl sinkt von 77% auf 51%.

Da die Anfangsunterschiede in den Öl- und Toluolgehalten von Abscheider und Regenerator geringfügig sind, sind auch die Schwankungen kleiner, wie in den Abb. 45 und 47 dargestellt ist.

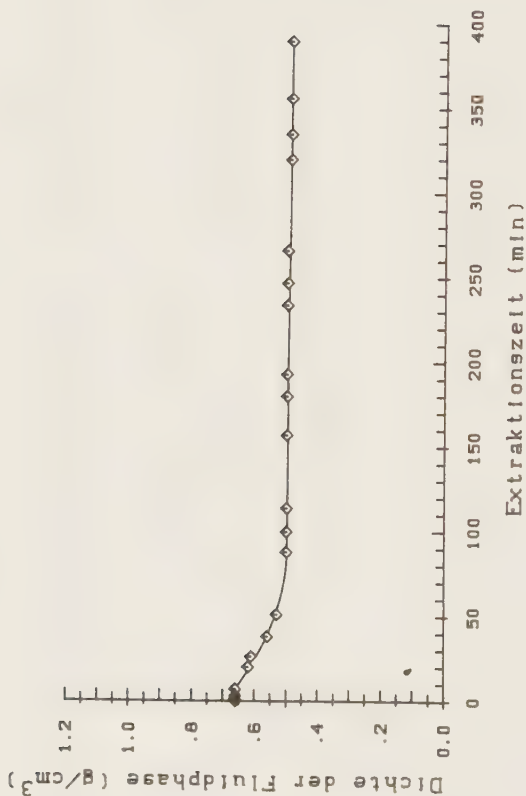


Abb. 46 Dichte der Fluidphase zwischen Mischer und Abscheider
in Abhängigkeit von der Extraktionszeit

Im Regenerator wird wiederum die Gleichgewichtsbeladung erreicht, wie aus Abb. 44 a zu ersehen ist.

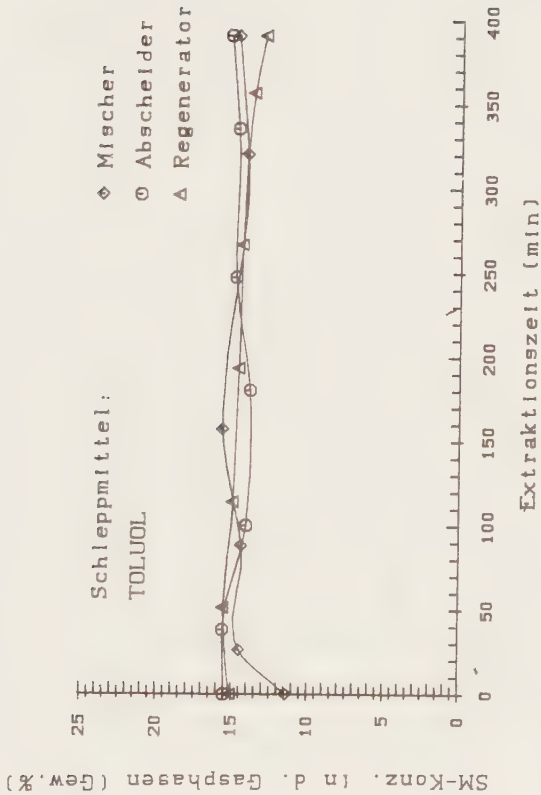


Abb. 47 Verlaufe der Schleppmittelkonzentrationen in den Druck-
behältern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

Im Mischer stellt sich gegen Ende der Extraktion eine
Ölkonzentration ein, die der Zusammensetzung des Kreis-
gases entspricht, d.h. die Lösegeschwindigkeit des Öls
ist sehr gering geworden.

Im nächsten Versuch (Nr. 4 in Tab. 3 im Anhang AI) wurde eine Extraktion bei dem erhöhten Volumenstrom von 4,1 l/h durchgeführt. Trotz der um den Faktor 2 verminderten Verweilzeit von 10 min ist der mittlere Ölgehalt im Mischer mit 17 Gew.% etwa so hoch wie in den Versuchen mit höherer Verweilzeit. Die kürzere Verweilzeit im Regenerator reicht jedoch für eine vollständige Abtrennung des ausgefallenen Öls nicht aus, wie aus Abb. 48a zu ersehen ist.

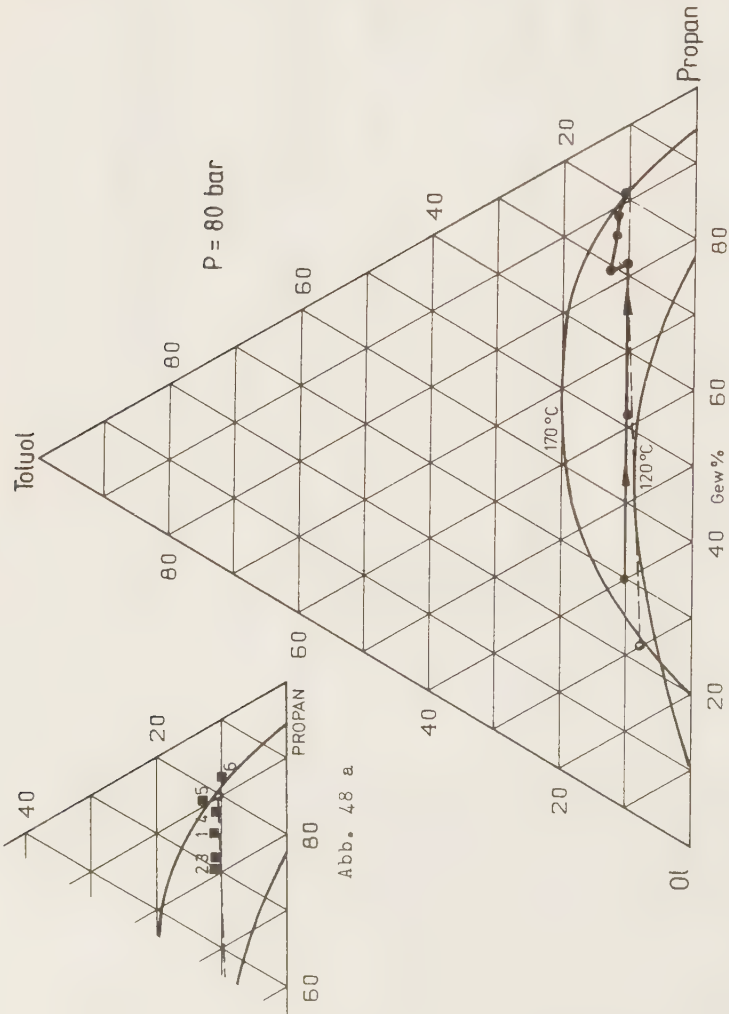


Abb. 48 Darstellung der Extraktion im Phasengleichgewichts-Diagramm
●: Mischer; ■: Regenerator

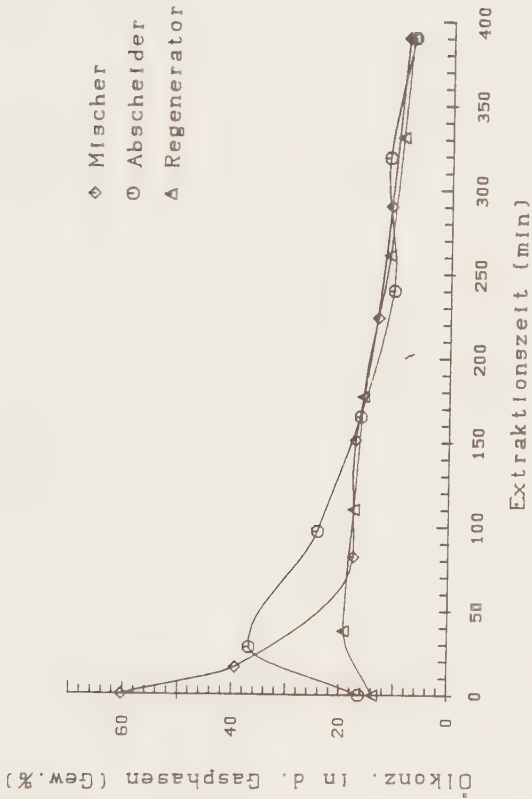


Abb. 49 Verläufe der Ölkonzentrationen in den Druckbehältern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

Das drückt sich darin aus, daß das regenerierte Kreisgas jetzt 14 Gew.% gegenüber 9 Gew.% Öl in den Versuchen mit Verweilzeiten von 20 min hat. Die Differenz in den Beladungen zwischen Regeneratoreingang und Regeneratorausgang beträgt bei diesem Versuch 3 Gew.%, während bei allen vorhergehenden Versuchen 6 Gew.% erreicht wurden. Eine weitere Folge davon ist, daß die Differenz in den Beladungen von regeneriertem Kreisgas

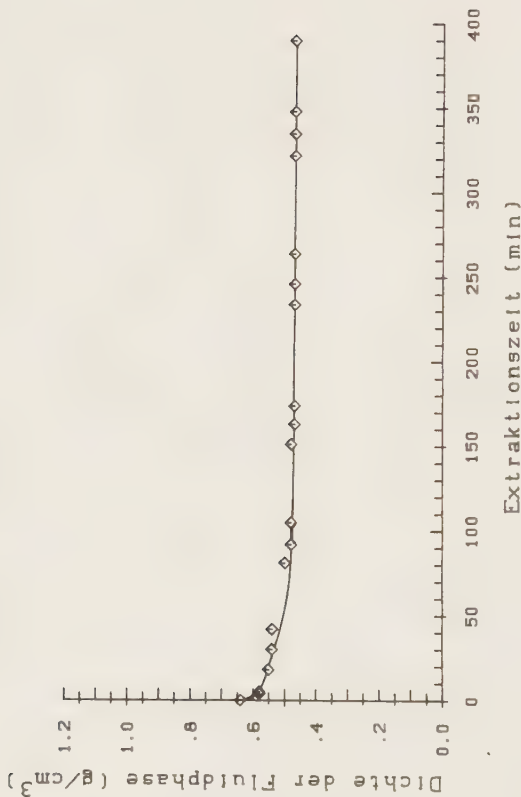


Abb. 50 Dichte der Fluidphase zwischen Mischer und Abscheider
in Abhängigkeit von der Extraktionszeit

und dem Kreisgas, das den Mischer verläßt, klein ist, wie aus Abb. 49 hervorgeht.

Das Phasengleichgewicht bei 170 °C wird erst gegen Ende der Versuchsdauer erreicht.

Trotz der wesentlich erhöhten Menge an insgesamt umgepumpter Fluidphase von 27 l im Gegensatz zu 8l-16l bei den vorangegangenen Versuchen ist die erzielte Ausbeute mit 65% kleiner.

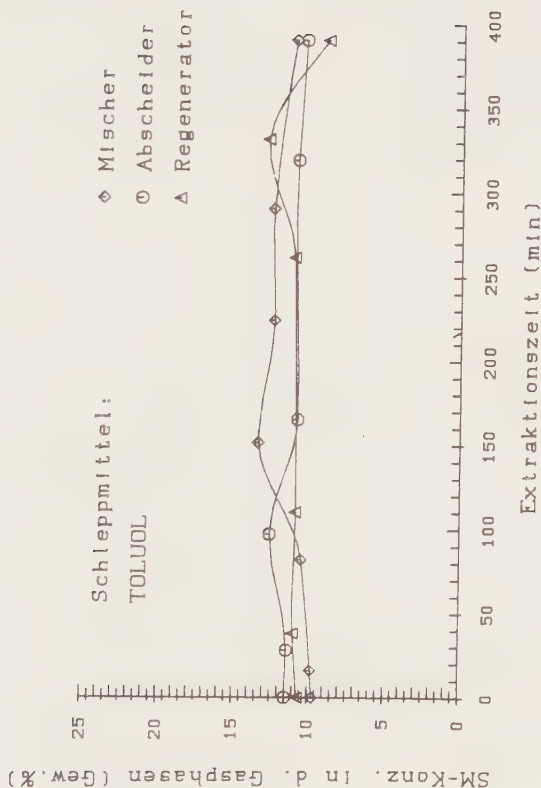


Abb. 51 Verlaufe der Schleppmittelkonzentrationen in den Druckbehältern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

Gegenüber dem ersten Versuch haben sich die Raumzeit-Ausbeute von 53 g/lh auf 41 g/lh und die Querschnittsbelastung mit Öl von 2 g/cm²h auf 1,6 g/cm²h vermindert.

Wie die Ölkonzentration nimmt auch die Dichte der Fluidphase bis zum Ende der Extraktion hin ab, wie aus Abb. 50 hervorgeht. Bemerkenswert ist, daß im Produkt, das im Regenerator ausgefallen ist, kaum Toluol enthalten ist.

Trotz der relativ hohen Lineargeschwindigkeit der fluiden Phase im Mischer von 1,7 cm/min waren im austretenden Gasstrom keine Feststoffteilchen nachweisbar.

Bei den vorangegangenen Versuchen wurde mit dem Umpumpen der fluiden Phase erst begonnen, nachdem im Mischer eine Stunde gerührt und dann eine Stunde bis zur Phasentrennung gewartet wurde. In einem besonderen Versuch (Nr. 5 in Tab.3 im Anhang AI) wurde mit dem Umpumpen der fluiden Phase etwa 10 min nach Einbringen der verschiedenen Stoffe und Einstellen der Betriebsparameter begonnen, um den Einfluß der Lösevorgänge bei Beginn des Kontaktes zwischen den verschiedenen Phasen in die Extraktion einzubeziehen.

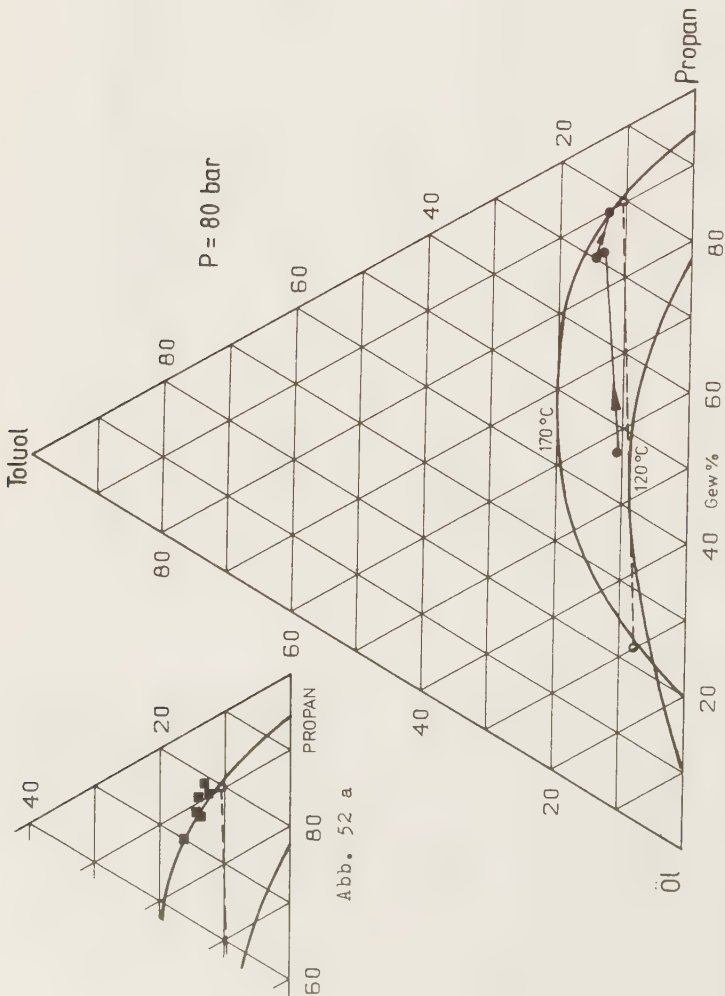


Abb. 52 Darstellung der Extraktion im Phasengleichgewichts-Diagramm
 Abb. 52 b
 ●: Mischer; ■: Regenerator

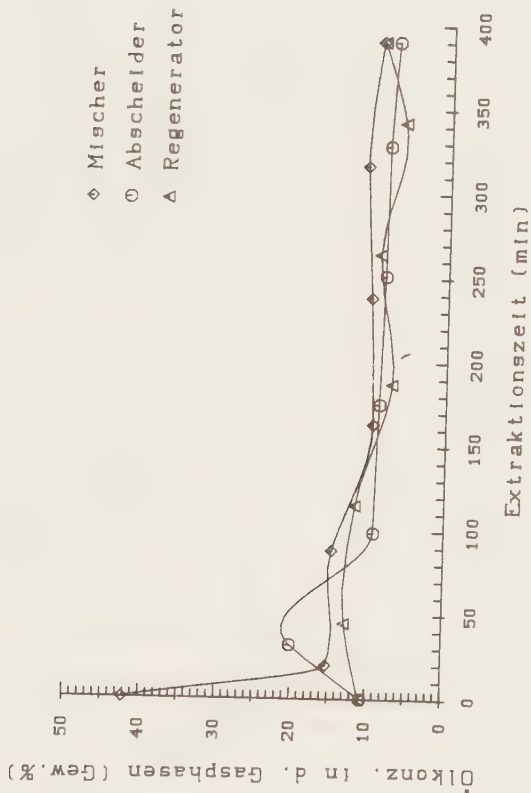


Abb. 53 Verläufe der Ölkonzentrationen in den Druckbehältern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

Der Ölgehalt in der fluiden Phase des Mischers ist bei Beginn der Extraktion geringer als im vorangegangenen Versuch, mit dem alle sonstigen Betriebsparameter identisch waren. Die Beladung ist in diesem Fall 43 Gew.% im Vergleich zu 60 Gew.%, wie aus Abb. 53 hervorgeht. Auch der mittlere Ölgehalt ist mit 13 Gew.% im Vergleich zu 17 Gew.% niedriger. Der mittlere Ölgehalt im Regenerator beträgt 9,4 Gew.%

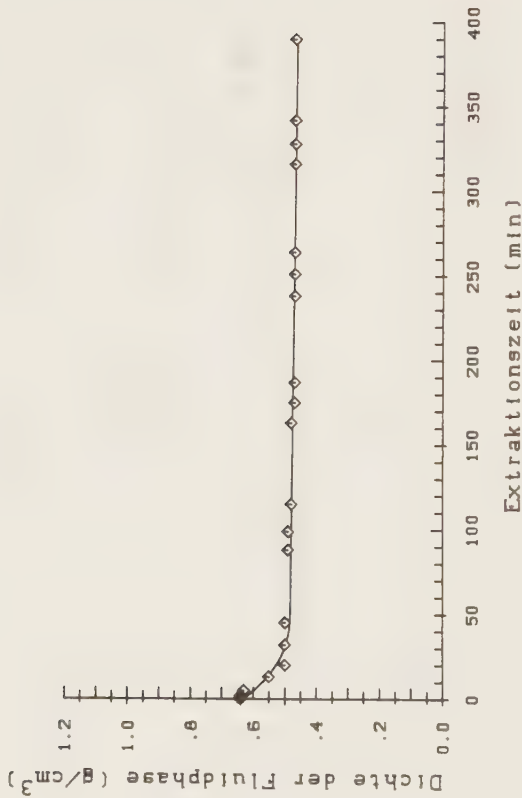


Abb. 54 Dichte der Fluidphase zwischen Mischer und Abscheider
in Abhängigkeit von der Extraktionszeit

anstelle von 14 Gew. % im vorangegangenen Versuch. In diesem Fall werden im Regenerator die Gleichgewichtskonzentrationen erreicht, wie aus Abb. 52 a zu ersehen ist. Der Grund dafür liegt offenbar in der konstant bleibenden Dichte der kondensierten Öltröpfchen bei gleichzeitig verminderter Viskosität und Dichte der sie umgebenden Fluidphase. Damit ist die

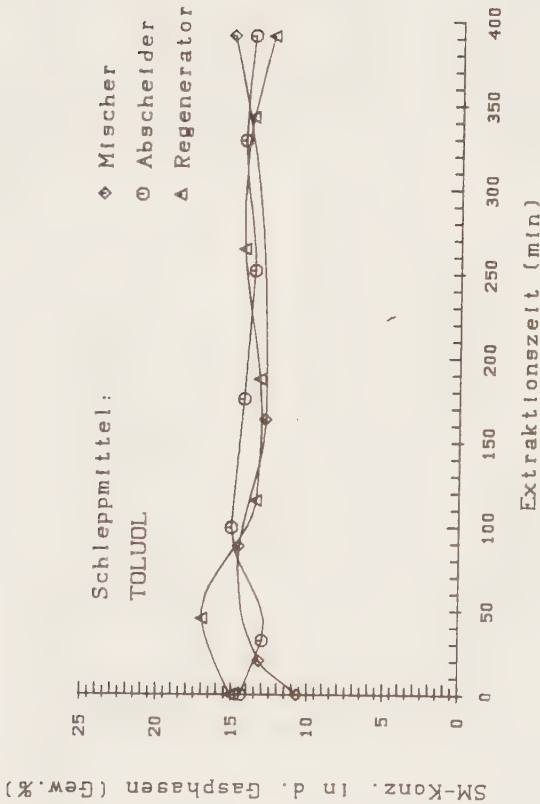


Abb. 55 Verlaufe der Schleppmittelkonzentrationen in den Druck-behältern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

effektive Dichtedifferenz, die für die Abscheidung der Tröpfchen maßgebend ist, höher als im vorangegangenen Versuch. Obwohl Rührzeit und Stillstandszeit vor Beginn des Umpumpens fortgefallen sind, ist die Menge an gewonnenem feststofffreien Öl eher etwas höher.

13. Einfluß der Temperatur im Regenerator

In einer anderen Versuchsreihe wurde der Einfluß der Temperatur auf die Regeneration des Kreisgases bei der Extraktion untersucht. Der Start der Extraktion fand 2 Stunden nach Einstellung der Betriebsbedingungen statt.

Im Vergleich zu den weiter oben erörterten Versuchen mit niedrigerer Regeneriertemperatur sind die mittleren Ölgehalte im gesamten Gaskreislauf deutlich herabgesetzt, wie in Abb. 57 dargestellt ist. Infolge der niedrigeren Ölkonzentrationen

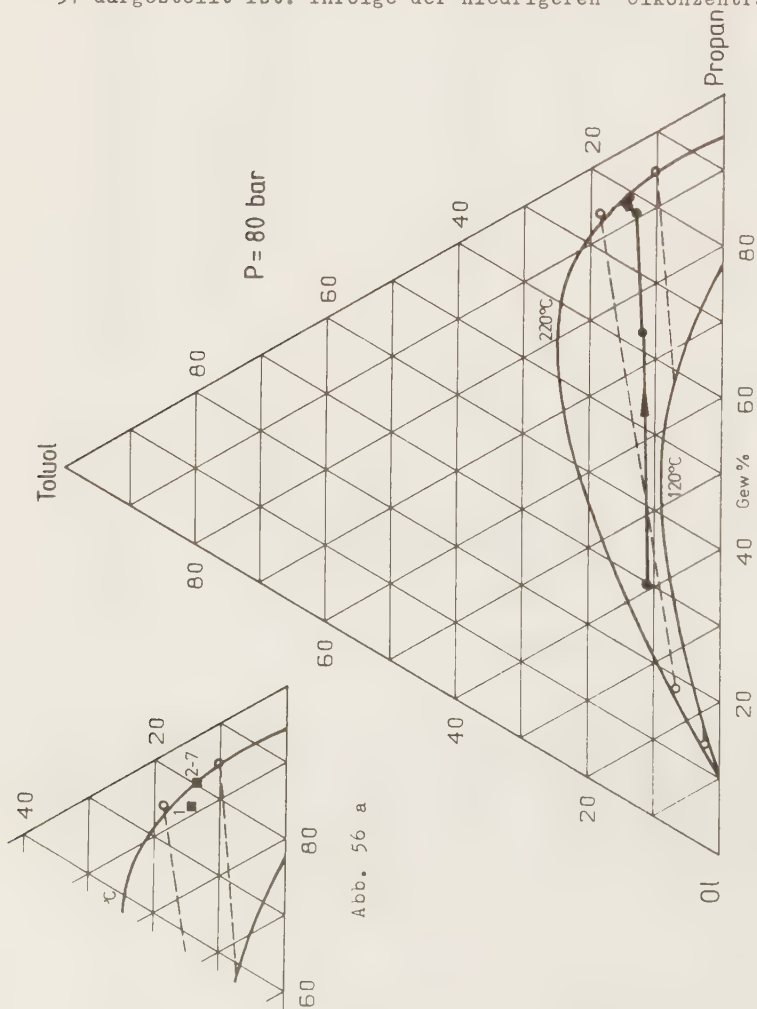


Abb. 56 Darstellung der Extraktion im Phasengleichgewichts-Diagramm

●: Mischer; ■: Regenerator

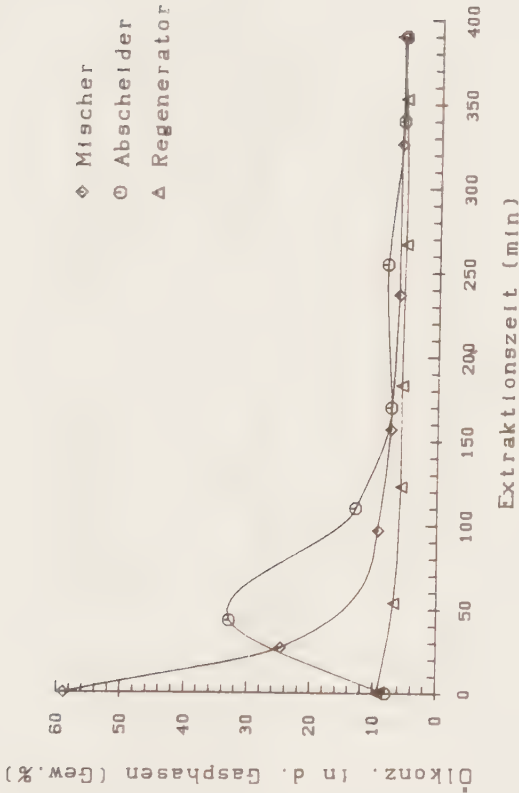


Abb. 57 Verläufe der Ölkonzentrationen in den Druckbehältern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

im regenerierten Gas ist die Dichte vermindert, wie aus Abb. 58 zu ersehen ist. Infolgedessen stellen sich in der Fluidphase des Mischers niedrigere Konzentrationen an Öl ein. Diese Erscheinung tritt bei allen Versuchen mit der Regeneriertemperatur von 220 °C auf.

In dem im folgenden beschriebenen Versuch (Nr. 6 in Tab.3 im Anhang AI) wird über einen Zeitraum von 6,5 h bei einem Volumenstrom von 2,4 l/h extrahiert. Die mittleren Ölgehalte

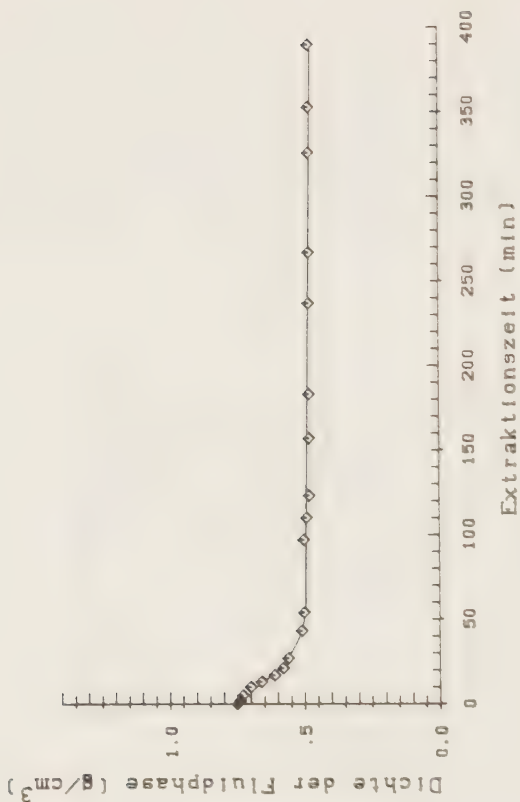


Abb. 52 Dichte der Fluidphase zwischen Mischer und Abscheider
in Abhängigkeit von der Extraktionszeit

betragen im Mischer 12 Gew.-% und im Regenerator 6 Gew.-%. Die mittlere Verweilzeit des Kreisgases im Mischer ist mit 19 min etwa gleich groß wie im ersten Versuch der ersten Versuchsreihe. Auch die Menge an insgesamt abgepumpter Fluidphase ist etwas vermindert: 14,3 l statt 15,6 l. Die Ausbeute ist etwas geringer: 72% im Vergleich zu 77,2%. Auch Raumzeit-Ausbeute mit 46 g/lh im Vergleich zu 53 g/lh und Querschnittsbelastung mit 1,7 g/cm²h im Gegensatz zu 2 g/cm²h sind

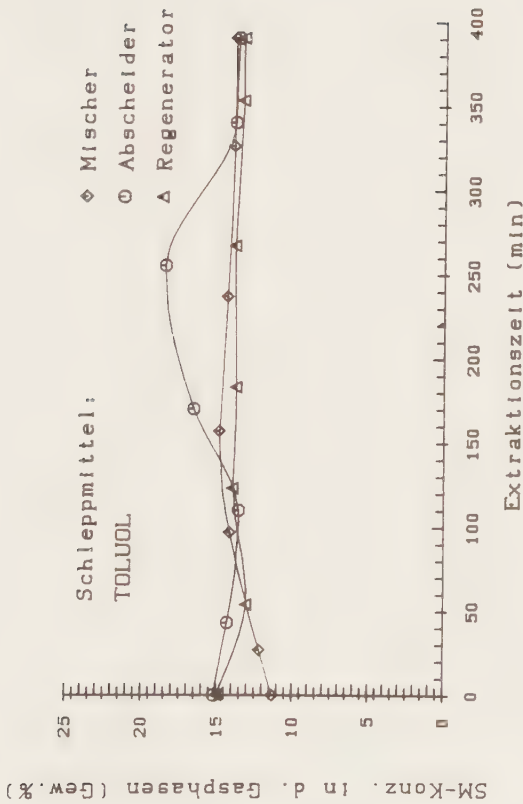


Abb.59 Verlaufe der Schleppmittelkonzentrationen in den Druck-
behaeltern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

vermindert. Die Verweilzeit des Kreisgases im Regenerator ist für die Einstellung der Gleichgewichtskonzentrationen lang genug, wie aus Abb. 56 a zu ersehen ist.

Im nächsten Versuch (Nr. 7 in Tab. 3 im Anhang AI) wurde bei sonst festgehaltenen Bedingungen der Volumenstrom von 2,2 l/h auf 1,4 l/h vermindert. Die Menge an insgesamt umgepumpter Fluidphase vermindert sich von 14,3 l auf 9 l. Dadurch sinkt die Ausbeute an extrahiertem Öl von 72% auf 52% ab.

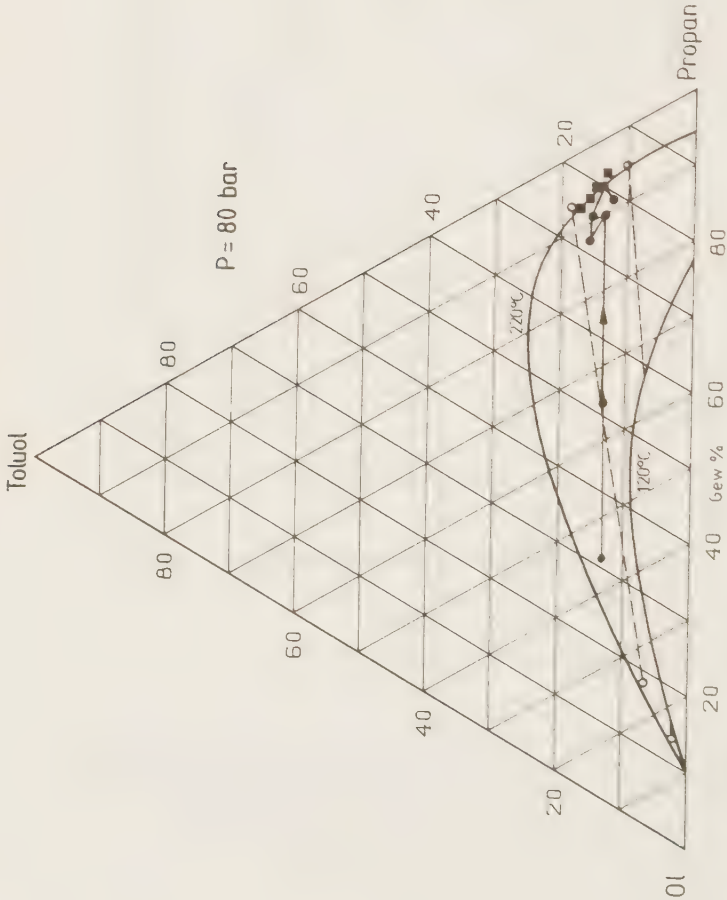


Abb. 5/ Darstellung der Extraktion im Phasengleichgewichts-Diagramm

●: Mischer; ■: Regenerator

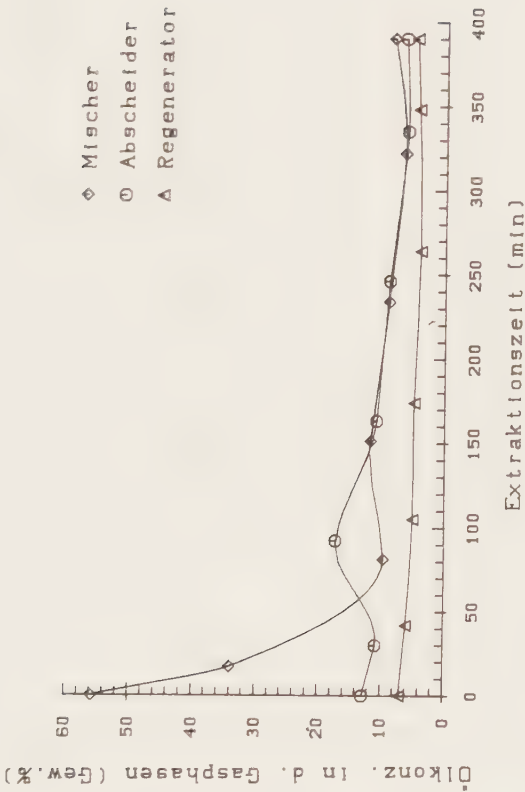


Abb. 61 Verlaufe der Ölkonzentrationen in den Druckbehältern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

Infolge der höheren Verweilzeit des Kreisgases im Regenerator sinkt der Ölgehalt in der Gasphase um 1,2 Gew.% gegenüber dem vorangegangenen Versuch ab, wie aus Abb. 61 entnommen werden kann.

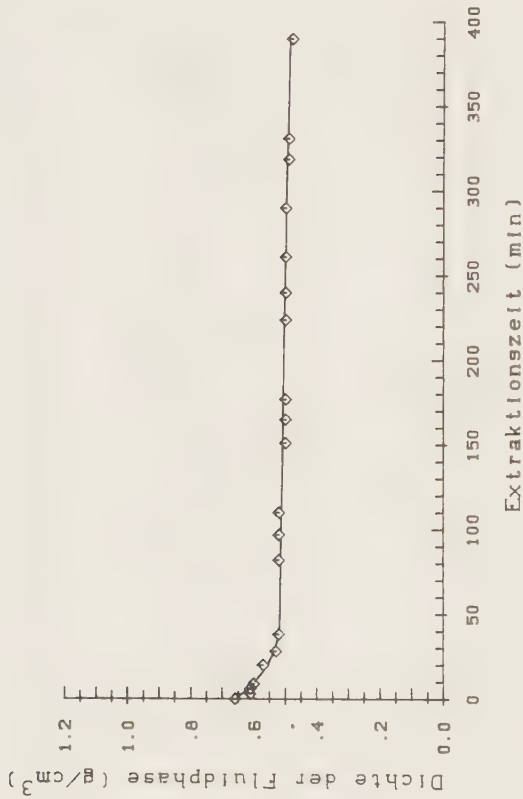


Abb. 62 Dichte der Fluidphase zwischen Mischer und Abscheider
in Abhängigkeit von der Extraktionszeit

Wie aus Abb. 60 zu ersehen ist, werden die Gleichgewichtskonzentrationen im Regenerator erreicht.

SM-Konz. in d. Gasphasen (Gew.%)

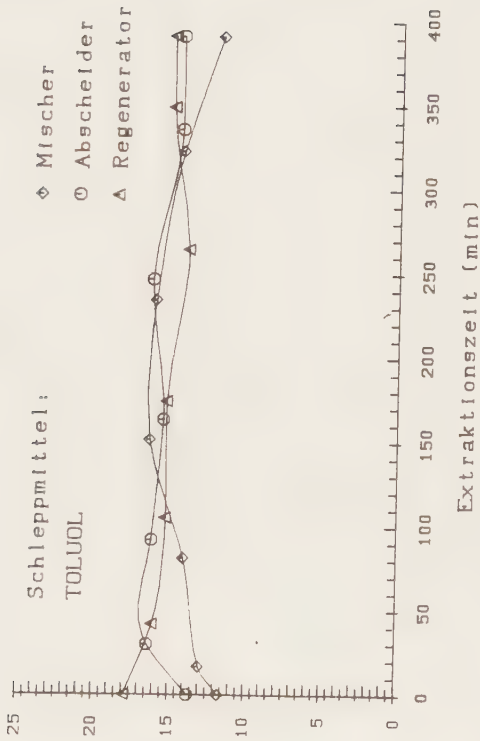


Abb. 63

Verlaufe der Schleppmittelkonzentrationen in den Druck- behaeltern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

Der Verlauf der Schleppmittelkonzentrationen in diesem Versuch ist in Abb. 63 dargestellt.

In einem weiteren Versuch (Nr. 8 in Tab. 3 im Anhang AI) wurde der Einfluß der Menge an eingefülltem Schieferöl auf den Ablauf der Extraktion untersucht. Das Lösemittelverhältnis wurde vergrößert. Es wurde wieder eine Stunde gerührt und eine Stunde gewartet.

Gegenüber den anderen Versuchen wurde die Menge an eingesetztem Schieferöl um ca. 25-30 Gew.% vermindert. Dadurch ist die Anfangskonzentration an Öl in der Gasphase des Mischers mit 40 Gew.% niedriger als in den vergleichbaren Versuchen. Die Extraktionsdauer ist gegenüber den anderen Versuchen bei einer regeneriertemperatur von 220 °C um eine Stunde vermindert, der Volumenstrom mit 3,6 l/h wesentlich erhöht.

Infolge der kürzeren Verweilzeit des Kreisgases im Mischer von 12 min gegenüber 19 min bzw. 30 min bei den Versuchen mit vergleichbarer regeneriertemperatur ist der mittlere Ölgehalt im Kreisgas etwa 4 Gew.% kleiner. Dadurch ist auch die mittlere Beladung der Fluidphase mit 18 g/l gegenüber mehr als 32 g/l bei den beiden vergleichbaren Versuchen geringer. Infolge des erhöhten Volumenstroms ist aber die Menge an insgesamt umgepumpter Fluidphase vergrößert: 20 l anstelle von 9 l bzw. 14 l. Dadurch steigt die Ausbeute an extrahiertem Öl auf 75% an.

Der Verlauf der Extraktion ist in Abb. 64 dargestellt.

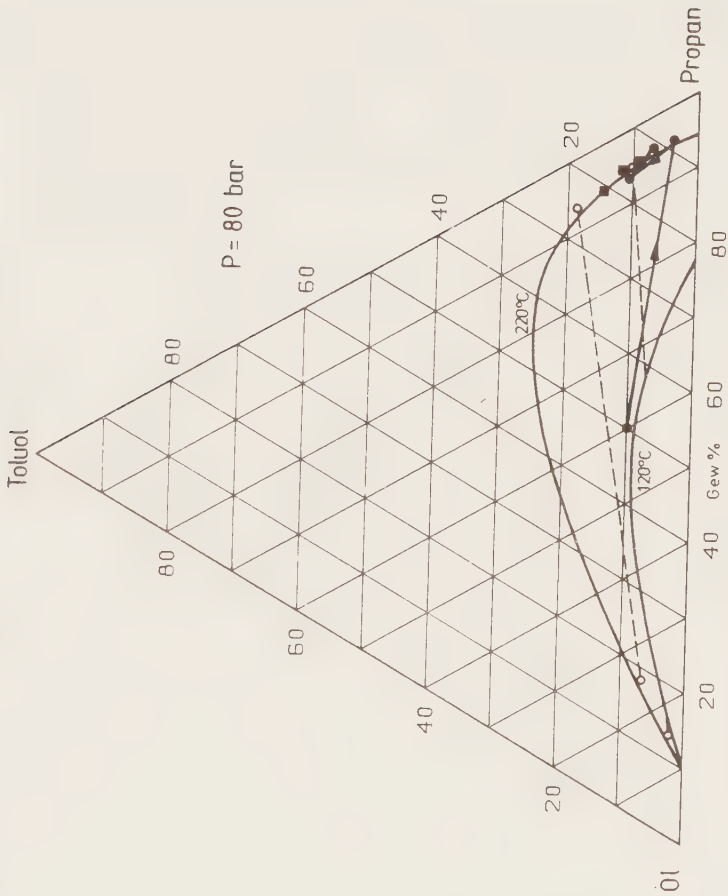


Abb. 64 Darstellung der Extraktion im Phasengleichgewichts-Diagramm
o: Mischer; •: Regenerator

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Betriebsparameter aller Versuche zusammengefaßt.

Versuchn-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatur im Regenerator	170							
Temperatur im Regenerator	220							
Masse des eingesetzten Schieferöls im Mischer	920	949	899	848	875	850	840	641
Feststoffgehalt des eingesetzten Schieferöls Gew.-%	25	26	25,8	25	24,5	25	25	24,3
Versuchsdauer h	6,5	11	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	5,5
Mittlerer Ölgehalt im Mischer Gew.-%	15,6	19,5	16,2	16,9	12,8	11,5	11,8	7,2
Mittlerer Ölgehalt im Regenerator Gew.-%	8,9	13,6	9,9	14,0	9,4	6,1	4,9	3,4
extrahierte Ölmenge g	533	549	340	413	430	460	330	364
Ausbeute %	77,2	77,1	51	64,9	65	72	52,4	75
Feststoffgehalt des Extraktionsrückstandes Gew.-%	59,3	59,3	41,5	48,8	48,0	54,3	50,0	56,5
Mittlere VMZ des Kreisgases im Mischer min	17,8	40	29,8	10	8	22,3	30	14,6
umgepumpte Menge an Fluidphase l	15,6	12,7	8,5	26,7	26,7	14,3	9,1	19,8
Mittlere Beladung der Fluidphase g/l	34,2	43,2	40,2	15,5	16,1	32,2	36,3	18,4
Raumzeit-Ausbeute l/lh	52,9	32,2	33,7	41,0	42,7	45,7	32,8	42,7
Querschnittsbelastung g/cm ² h	2,0	1,2	1,3	1,6	1,6	1,7	1,3	1,6

Tab. 2 Betriebsparameter der Extraktionsversuche

14. Diskussion der Versuchsergebnisse

14.1 Die mittlere Beladung der Fluidphase in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Mischer

In Abb. 65 ist die extrahierte Ölmenge bezogen auf die während des Versuches insgesamt umgepumpte Menge an Fluidphase (d. i. die mittlere Beladung) in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit des Kreisgases im Mischer aufgetragen.

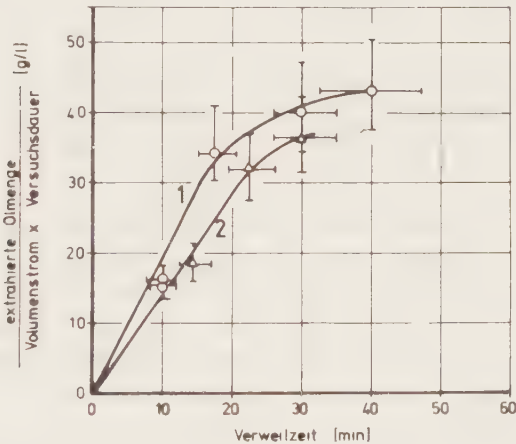


Abb. 65 Ölausbeute, bezogen auf die während des Versuches insgesamt umgepumpte Menge an Fluidphase, in Abhängigkeit von der Verweilzeit des Kreisgases im Mischer;

Kurve 1: Regeneriertemperatur 170 °C

Kurve 2: Regeneriertemperatur 220 °C

Mit zunehmender Verweilzeit nimmt die mittlere Beladung zu. Dies ist auf die begrenzte Lösegeschwindigkeit des Öls in der Fluidphase des Mixers zurückzuführen. Mit zunehmender Verweilzeit wird die mittlere Ölkonzentration in der Gasphase größer. Die Beladung strebt einem Grenzwert zu,

der durch das Verhältnis von Feed zu Lösungsmittel gegeben ist.

Bei größeren Verweilzeiten ab ca. 25 Minuten erfolgt die Zunahme der extrahierten Ölmenge langsamer. Neben der Abnahme der Phasengrenzfläche ist für die Abnahme der Lösegeschwindigkeit mit zunehmender Beladung des Gases die heterogene Zusammensetzung des Schieferöls als Grund anzuführen. Zunächst lösen sich die leichtlöslichen Bestandteile des Schieferöls in der Gasphase auf. Die schwerlöslichen Bestandteile bleiben auf den Partikeloberflächen zurück. Damit nimmt die Lösegeschwindigkeit mit zunehmender Extraktion ab.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß ein Teil des organischen Materials auf den zerklüfteten Partikeloberflächen adsorptiv gebunden bleibt.

Abb. 65 zeigt weiterhin, daß eine niedrigere Regeneriertemperatur höhere Beladungen bei gegebenem Druck zur Folge hat. Bei niedriger Regeneriertemperatur und mäßigen Volumenströmen sind die mittleren Beladungen größer, weil eine größere Ölmenge im Kreis mitgeführt wird. Daß damit eine Vergrößerung der Ausbeute einhergeht, dürfte auf eine gewisse Schleppmittelwirkung der im Kreisgas gehaltenen leichten Ölfraction zurückzuführen sein. Wenn mehr Öl in der Gasphase rezirkuliert wird, werden schwerere Restbestandteile des Schieferöls vom Feststoff besser gelöst. Damit wird der Gehalt an organischem Material im Extraktionsrückstand geringer.

Bei der höchsten in dieser Arbeit verwendeten Strömungsgeschwindigkeit der Fluidphase im Mischer von 1,7 cm/min war die Beladung im Regenerator geringer als bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten. Das Phasengleichgewicht wurde bei der höchsten Strömungsgeschwindigkeit größtenteils nicht erreicht, während bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten in der Gasphase, die aus dem Regenerator austrat, die Gleichgewichtszusammensetzung gemessen wurde. Somit war die Ölabscheidung im Regenerator bei der höchsten angewendeten Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr vollständig.

Die Feststoffabscheidung hingegen war bei allen Strömungsgeschwindigkeiten ausreichend. Während man ursprünglich der Ansicht war, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Sedimentation der Feststoffteilchen sein würde, stellte sich im Verlauf dieser Untersuchungen heraus, daß unter den verwendeten Bedingungen die Ölabtrennung aus der Gasphase im Regenerator der kritische Verfahrensschritt ist.

14.2 Sedimentationsgeschwindigkeit der Feststoffteilchen in der Fluidphase des Mischers

Bei allen durchgeführten Versuchen konnte in den Proben der Gasphase des Mischers kein Feststoff beobachtet werden. Auch bei der hohen Beladung der Gasphase mit Öl in Höhe von 42 Gew.% und dem höchsten erzielten Volumenstrom von 4,1 l/h war kein Feststoff in den Proben aus der Gasphase vorhanden.

Im letzteren Fall war demnach die Sedimentationsgeschwindigkeit des Feststoffs größer als die Lineargeschwindigkeit des Gasstroms, die 1,7 cm/min = 25 m/d betrug.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist angesichts des Vorhandenseins von Partikeln der Größe 0,8 µm überraschend hoch. Bei der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes wären kleinere Sedimentationsgeschwindigkeiten zu erwarten gewesen, wie die folgende Abschätzung zeigt:

$$v_{St} = \frac{1}{18} \frac{\rho_F - \rho_{fl}}{\eta} g d_p^2 ;$$

ρ_F : Dichte des sedimentierenden Teilchens;

ρ_{fl} : Dichte des Mediums, in dem das Teilchen sedimentiert;

η : dynamische Zähigkeit;

d_p : Partikelgröße;

Für die Dichte ρ_F wird die Dichte des trockenen Extraktionsrückstands eingesetzt, die zu 1,05 g/cm³ ermittelt wurde.

Bei einem Ölgehalt von 42 Gew.% beträgt die Dichte der

Fluidphase bei 80 bar und 120 °C $\rho_{fl}=0,65 \text{ g/cm}^3$.

Da die Viskosität einer fluiden Phase, die aus 42 Gew.% Öl, 15 Gew.% Toluol und 43 Gew.% Propan besteht, nicht bekannt ist und nur mit erheblichem Aufwand ermittelt werden kann, wird im folgenden mit der Zähigkeit des reinen Propan bei 80 bar und 120 °C von $\eta=33,6 \cdot 10^{-6} \text{ Ns/m}^2$ /71/ gerechnet. Die Rechnung liefert damit eine zu hohe Geschwindigkeit, da die Zähigkeit einer fluiden Phase der oben erwähnten Zusammensetzung wegen des hohen Ölgehalts größer ist. Mit den obigen Annahmen erhält man eine Sedimentationsgeschwindigkeit für 0,8 μm große Partikeln von 0,025 cm/min = 0,36 m/d.

Die aus den Experimenten folgende hohe Absetzgeschwindigkeit der Partikeln, die um zwei Zehnerpotenzen höher ist als die nach Stokes ermittelte Sedimentationsgeschwindigkeit, kann nur mit der Agglomerierung der Partikeln erklärt werden. Die starke Agglomerierung dürfte auf die Restbeschichtung der Teilchen mit harzigem, organischem Material zurückzuführen sein.

In einer Gegenstromkolonne mit rotierenden Einbauten sollte der Extraktionsprozeß mit besseren Resultaten ablaufen als in der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur für die halb-kontinuierliche Arbeitsweise.

Zweck dieser Arbeit war die Ermittlung der Daten, die als Grundlage für die Planung und den Bau einer solchen Gegenstromkolonne mit rotierenden Einbauten notwendig sind.

15. Fehlerbetrachtung

15.1 Temperaturmessung

Die verwendeten NiCrNi-Thermoelemente wurden mit von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt geeichten Thermometern bei mehreren Temperaturen geeicht. Die Reproduzierbarkeit der Anzeige betrug $\pm 0,5$ °C vom Vergleichswert.

Die Anzeigegenauigkeit der verwendeten Hartmann&Braun Mehrfach-Kompensationspunktdrucker ist im Bereich der Thermospannungen, die von NiCrNi-Thermoelementen erzeugt werden, mit $\pm 0,2$ °C angegeben.

15.2 Druckmessung

Zur Messung des Gesamtdrucks in der Apparatur wurde neben mehreren Manometern der Anzeigeklasse 1 ein Feinmeßmanometer der Klasse 0,6 verwendet. Die Eichung mit der Druckwaage ergab einen mittleren Anzeigefehler bei 80 bar von $\pm 0,5$ bar.

15.3 Konzentrationsmessung

Die Gehalte von Schwerflüchtigem in der Gasphase konnten mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3$ Gew.% ermittelt werden. Damit liegt der relative Fehler bei einem Ölgehalt von durchschnittlich 15 Gew.% bei 2%.

Der relative Fehler in der Bestimmung des Toluols nach der in Abschnitt 8 beschriebenen Methode der Probenahme beträgt $\pm 1,2$ %.

Zur Bestimmung des Gasanteils von Proben wurde eine Gasuhr (Experimentiergaszähler der Fa. Elster & Co.) verwendet.

Vergleichende Messungen des Gasgehalts von Proben mit einer volumetrischen Apparatur ergaben einen relativen Fehler in der Gaskonzentration von weniger als $\pm 1,5$ %.

Die Ergebnisse der Analysen der Flüssigphase des Regenerators sind mit den Ergebnissen der Phasengleichgewichtsmessungen vergleichbar. Der relative Fehler liegt bei 2%.

15.4 Fehler bei der Einstellung des ternären Anfahrzustandes im Abscheider

Wie in Abschnitt 10.1 bemerkt, weist die Massenbilanz für den Ölgehalt des Abscheiders einen Fehler von $\pm 5,5\%$ auf. Für die Entstehung dieses Fehlers sind zwei Ursachen maßgeblich:

- 1) Der Inhalt des Abscheiders kann nicht gerührt werden. Es ist deshalb denkbar, daß die Konzentration des Öls über die Höhe des Apparates nicht konstant ist. Bei der Probenahme kann nur ein kleiner Teil der Fluidphase am oberen Teil des Druckbehälters zur Analyse entnommen werden.
- 2) Die Dichtemessung der Fluidphase erfolgt in der Rohrleitung zwischen Mischer und Abscheider. Die Probe in der Meßzelle kann deshalb von einer repräsentativen Probe im Innern des Abscheiders abweichen.

15.5 Fehler bei der Bestimmung des Gasraumanteils im Mischer bei Ende der Extraktion

Möglicherweise ist das in Abschnitt 11 ermittelte Volumen des Extraktionsrückstandes durch etwas Öl, das bei der Entspannung, die mit dem Ausschleusen des Rückstands verbunden war, vergrößert. Diese Menge und der damit verbundene Fehler werden vernachlässigt.

15.6 Fehler bei der Ermittlung des Volumenstroms

Für die Berechnung des Volumenstroms werden die Konzentrationen für die gesamte Versuchsdauer verwendet. Die Ölgehalte insbesondere von Mischer und Abscheider schwanken in Abhängigkeit von der Zeit um mehr als 50 Gew.% um den mit der gesamten Versuchsdauer gebildeten Mittelwert. Damit wird auch der relative Fehler zeitlich veränderlich. Die über die Versuchsdauer gebildeten Integrale der Meßgrößen werden zudem mehrfach multipliziert, dividiert und subtrahiert.

Damit ist die statistische Erfassung der relativen Abweichung vom Mittelwert des Volumenstroms kaum zugänglich.

Als Grundlage für die Abschätzung des mittleren Fehlers werden deshalb die Schwankungen in den Gesamtmassenbilanzen der Extraktionsversuche verwendet.

Der Mittelwert aller Abweichungen in den Gesamtmassenbilanzen beträgt $0,81\% \pm 0,13\%$. Damit beträgt der relative Fehler 16%.

In der zusammenfassenden Darstellung der Versuchsergebnisse in Abb. 65 sind Fehlerbalken eingezeichnet, die einer Schwankung des Volumenstroms von $\pm 15\%$ um den Mittelwert entsprechen.

16. Formelzeichen

A_M	: Querschnittsfläche des Mischers	cm^2
D_a	: Außendurchmesser	mm
D_i	: Innendurchmesser	mm
G_1	: Masse der aus dem Mischer abtransportierten Fluidphase	kg, g
$G_{Ö11}$	: Masse des aus dem Mischer abtransportierten Öls, das in der Fluidphase gelöst ist	kg, g
$G_{Ö12}$	: Masse des aus dem Abscheider abtransportierten Öls, das in der Fluidphase gelöst ist	kg, g
$G_{Ö13}$	: Masse des aus dem Regenerator abtransportierten Öls, das in der Fluidphase gelöst ist	kg, g
$\overline{MG}$	: mittleres Molekulargewicht	g/mol
P	: Druck	bar
P_1	: Druck im Mischer	bar
P_2	: Druck im Abscheider	bar
P_3	: Druck im Regenerator	bar
P_r	: reduzierter Druck	bar/bar
$Q_3(d_P)$	: Massensummenverteilung des Feststoffs	%
Q	: Querschnittsbelastung	$\text{g/cm}^2\text{h}$
RZA	: Raumzeit-Ausbeute	g/lh
T_o	: Schwingungsdauer	s
T_1	: reduzierte Schwingungsdauer	s
T_r	: reduzierte Temperatur	K/K
T_S	: Schwingungsdauer des leeren Schwingers	s
V_d	: Versuchsdauer	h
V_S	: Volumen des Schwingers	m^3
$\dot{V}_1$	: Volumenstrom der Fluidphase im Mischer	l/h
$\dot{V}_2$	: Volumenstrom der Fluidphase im Abscheider	l/h
$\dot{V}_3$	: Volumenstrom der Fluidphase im Regenerator	l/h
$\overline{V}$	: Volumen des mittleren freien Gasraums im Mischer während der Extraktion	cm^3

c	: Federkonstante	N/m^{-1}
d_P	: Partikelgröße	m
m_o	: Masse des leeren Schwingers	kg
m_{Gas3}	: Masse des Gases, das sich in der pro Zeiteinheit gebildeten Flüssigphase des Regenerators gelöst hat	g
$m_{Ö13}$	: Masse des pro Zeiteinheit gebildeten flüssigen Öls	g
m_S	: Masse des gefüllten Schwingers	kg
m_{SM3}	: Masse des pro Zeiteinheit zusammen mit dem Öl kondensierten Schleppmittels	g
n	: Anzahl der Gasphasenumwälzungen im Mischer	
r	: Radius	cm
t	: Zeit	
t_o	: Schwingungsfrequenz des leeren Schwingers	$1/s$
t_S	: Schwingungsfrequenz des gefüllten Schwingers	$1/s$
v	: Sedimentationsgeschwindigkeit	cm/min
$w_{Ö11}$	: Ölgehalt der Fluidphase des Mixers	$Gew.ant.$
$w_{Ö12}$	: Ölgehalt der Fluidphase des Abscheiders	$Gew.ant.$
$w_{Ö13}$	: Ölgehalt der Fluidphase des Regenerators	$Gew.ant.$
$\bar{w}_{Ö1,M}$	: über die Versuchsdauer gemittelter Ölgehalt des Mixers	$Gew.ant.$
$\bar{w}_{Ö1,A}$	: über die Versuchsdauer gemittelter Ölgehalt des Abscheiders	$Gew.ant.$
$\bar{w}_{Ö1,R}$	: über die Versuchsdauer gemittelter Ölgehalt des Regenerators	$Gew.ant.$
$\bar{w}_{SM,M}$	: über die Versuchsdauer gemittelter Schleppmittelgehalt des Mixers	$Gew.ant.$
$\bar{w}_{SM,A}$	: über die Versuchsdauer gemittelter Schleppmittelgehalt des Abscheiders	$Gew.ant.$
$\bar{w}_{SM,R}$	: über die Versuchsdauer gemittelter Schleppmittelgehalt des Regenerators	$Gew.ant.$
ρ_i	: Dichte des Stoffes i	g/cm^3
ρ_1	: Dichte der Fluidphase des Mixers	g/cm^3
$\bar{\rho}_F$	: mittlere Dichte der Fluidphase zwischen Mischer und Abscheider	g/cm^3
η	: Dynamische Viskosität	Ns/m^2

17. Literaturverzeichnis

- /1/ : L.G. Randall, Separation Science and Technology, 17 (1), S 1-118, 1982
- /2/ : G. Brunner, S. Peter, Chem.-Ing.-Tech., 53, (1981), Nr. 7, S 529-542
- /3/ : S. Peter, "Stofftrennung mit überkritischen Gasen", Manuskript zum Vortrag am 22. 1. 1982 in Braunschweig
- /4/ : D. F. Williams, Chem.Engng.Sci., Vol. 36 No. 11, S. 1769-1788, 1981
- /5/ : C. A. Irani, E. W. Funk, Recent.Dev. in Sep.Sci., vol. 3, Part 1, S 171-191, 1977
- /6/ : H. Coenen, R. Eggers, E. Kriegel, Tech. Mitt. Krupp-Forsch.-Ber. Band 40 (1982) H. 1
- /7/ : G. Brunner, S. Peter, Vortrag auf dem Jahrestreffen der Verfahreningenieure 1980 in Straßburg
- /8/ : G. Schneider, Ber. Bunsenges. Bd. 70 (1966) Nr. 5 S 497-612
- /9/ : S. Peter, G. Brunner, R. Riha, Chem.-Ing.-Techn. 46 (1974) Nr. 15, S 623-627
- /10/ : G. Brunner, Habilitationsschrift Erlangen 1978
- /11/ : G. Schneider, Angew. Chemie 90, 762-774 (1978)
- /12/ : H. Hederer, Dissertation Erlangen 1981
- /13/ : J. R. Balder, J. M. Prausnitz, I. & EC Fund. vol. 5 No. 4, Nov. 1966, S 449 ff.
- /14/ : S. Peter, G. Brunner, R. Riha, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 78 (1976) 2
- /15/ : G. Brunner, S. Peter, Ber. Bunsenges.Phys.Chem. 83 1137-1142 (1979)
- /16/ : T. P. Zhuze, Petroleum (London) 23, (1960), 298
- /17/ : J. A. Gearhart, J. Garwin, Hydrocarbon Processing Vol. 55 No. 5, May 1976, 125-128
- /18/ : J. A. Gearhart, 2nd World Congress of Chemical Engineering, 4.-9.Oct. 1981, Montreal Canada
- /19/ : M. W. Ranney, Oil Shale and Tar Sands Techn., Rec. Dev., Noyes Data Corp., New Jersey, USA 1979
- /20/ : Williams et. al., U.S. Patent No. 4, 108, 760 22. Aug. 1978
- /21/ : H. Coenen, P. Rinza, Chem. Ind. XXXIII, Dez. 1981 801-805
- /22/ : A. C. Whitehead, D. F. Williams, Jour. of Inst. of Fuel (1975) 12

- /23/ : N. Gangoli, G. Thodos, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., Vol. 16 No. 3, 1977, 208-216
- /24/ : R. R. Maddocks, J. Gibson, D. F. Williams, Chem. Eng. Prog. 6, 1979, 49-55
- /25/ : T. Tugrul, A. Olcay, Fuel, 1978, Vol. 57, July, 415-420
- /26/ : K. D. Bartle, T. G. Martin, D. F. Williams, Fuel, 1975, Vol. 54, Oct., 226-235
- /27/ : F. Panzner, S. R. M. Ellis, T. R. Bott, ISEC 77 Spec. Vol. 21, 685-692
- /28/ : E. Stahl, Fette Seifen Anstrichmittel, 84. Jgg. Nr. 11 (1982) 444-451
- /29/ : P. Hubert, O. G. Vitzthum, Angew. Chemie 90, 756-762 (1978)
- /30/ : S. Peter, G. Brunner, DOS 273 779 3 (1977)
- /31/ : Kaffee-Veredelungswerk (KVV) Hamburg, DOS 263 453 5 (1976)
- /32/ : K. Zosel, Stud. Ges. Kohle, Mühlheim, DPA 200 529 3 (1971)
- /33/ : K. Zosel, Angew. Chemie 90, 748-755 (1978)
- /34/ : E. Klesper, Angew. Chemie 90, 785-793 (1978)
- /35/ : Firmenschrift Chempro/Paar zum Betriebsdichtemeßsystem DPR 2000
- /36/ : H. Kohmann, Dissertation Erlangen 1982
- /37/ : H. Marouschek, persönliche Mitteilung
- /38/ : J. D. Henry, M. E. Prudich, K. R. Vaidyanathan, Sep. and Pur. Meth. 8 (2), 81-118 (1979)
- /39/ : D. J. Deutsch, Chem. Engng, 8 (1980), 33
- /40/ : Chemierohstoffe aus Kohle. Herausgegeben von J. Falbe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977
- /41/ : M. Peluso, D. F. Ogren, CEP 6 (1979) 41
- /42/ : DOS 2 355 606 (1972)
- /43/ : J. A. Kleinpeter, D. C. Jones, P. J. Dudt, F. P. Burke, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., Vol. 18 No. 3, 1979, 535-540
- /44/ : J. A. Kleinpeter, D. C. Jones, P. J. Dudt, F. P. Burke, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., Vol. 18 No. 3, 1979, 541-546
- /45/ : H. G. Frank, A. Knop: Kohleveredlung, Chemie und Technologie, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1979
- /46/ : G. J. Quarderer, N. G. Moll, Sep. Sci. and Techn., Vol. 15 No. 3 (1980), 165-185

- /47/ : E. T. Saad, D. R. Rubin, D. Bhattacharyya, R. I. Kermode, Canad. J. of Chem. Engng., Vol. 56, Juni 1978, 406-411
- /48/ : D. Murali, D. Bhattacharyya, R. I. Kermode, Sep. Sci. and Techn., 13 (7), 547-563, 1978
- /49/ : F. H. Verhoff, S. S. Lui, J. D. Henry, Canad. J. of Chem. Engng., Vol. 56 Aug. 1978, 504-509
- /50/ : J. G. Ondeyka, J. D. Henry, F. H. Verhoff, Ind. Eng. Chem. Fund., Vol. 17 No. 3, 1978, 217-221
- /51/ : K. R. Vaidyanathan, J. D. Henry, F. H. Verhoff, Sep. Sci. and Techn., 14 (2), 107-140, 1979
- /52/ : K. R. Vaidyanathan, F. H. Verhoff, J. D. Henry, AIChE-Journal, (Vol. 26 No. 1) Jan. 1980, 83-89
- /53/ : M. T. Jacques, A. D. Hovarrongkura, J. D. Henry, AIChE-Journal, (Vol. 25 No. 1) Jan. 1979, 160-170
- /54/ : M. E. Prudich, J. D. Henry, AIChE-Journal, (Vol. 24 No. 5), Sept. 1978, 788-795
- /55/ : J. D. Henry, M. E. Prudich, Chak Lou, Colloids and Surfaces, 1 (1980) 335-348
- /56/ : E. Kuss, H. Golly, Ber. Bunsenges., Bd. 76 Nr. 2 1972, 131-138
- /57/ : E. U. Franck, Ber. Bunsenges., Bd. 73 Nr. 2, 1969, 135-142
- /58/ : E. U. Franck, Chem. Ind. 100. Jg. (XXIX) Okt. 1977, 659-663
- /59/ : U.S. Patent 4, 162, 965 July 1979
- /60/ : R. M. Adams, A. H. Knebel, D. E. Rhodes, CEP June 1979, 44-48
- /61/ : R. Rammler, H. J. Weiß, A. Bußmann, T. Simo, Chem.-Ing.-Techn. 53 (1981) Nr.2, 96-104
- /62/ : R. Polke, R. Rieger, Chem.-Ing.-Techn. 50 (1978) Nr.3 149-154
- /63/ : G. Brunner, S. Peter, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 1137-1142 (1979)
- /64/ : A. Witzl, Studienarbeit Erlangen 1983
- /65/ : N. Hiller, Diplomarbeit Erlangen 1982
- /66/ : D. Erbar, Studienarbeit Erlangen 1982
- /67/ : A. Raub, Studienarbeit Erlangen 1982
- /68/ : D. Strohmaier, Studienarbeit Erlangen 1982
- /69/ : G. Brunner, Dissertation Erlangen 1972
- /70/ : VDI-Wärmeatlas
- /71/ : Hengstenberg, Messen und Regeln in der Chemischen Technik, Springer Verlag Berlin Göttingen Heidelberg 1964

A N H A N G

Anhang Teil A I: Vollständige Tabelle der Ergebnisse der Extraktionsversuche;

Versuch-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Art des Verfahrens	Isobar							
Einsatzprodukt	Schieferöl							
Schleppmittel	Toluol							
Extraktionsmittel	überkritisches Propan							
Aufschlammmittel	Kalklösung (3 Gew.%)							
Volumen des Mischers	cm ³		1550					
Volumen des Abscheiders	cm ³		1800					
Volumen des Regenerators	cm ³		1500 (VA-Drahtwendein)					
Rührerdrehzahl im Mischer	Upm		ca. 120					
Druck im Mischer	bar		80					
Druck im Abscheider	bar		80					
Druck im Regenerator	bar		80					
Temperatur im Mischer	°C		120					
Temperatur im Abscheider	°C		120					
Temperatur im Regenerator	°C		170			220		
Masse des eingesetzten Schieferöls im Mischer	g	920	949	899	848	875	840	641
Feststoffgehalt des eingesetzten Schieferöls	Gew%	25,0	26,0	25,8	25,0	24,5	25,0	24,3

Versuch-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Masse des eingesetzten reinen Feststoffs	230	237	232	212	214	212	210	156
eingesetzte Ölmenge	690	712	667	636	661	638	630	485
Massenverhältnis Aufschlammittel/reiner Feststoff	0,90	0,87	0,89	0,97	0,96	0,97	0,98	1,32
Versuchsdauer	h	11	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	5,5
mittlerer Ölgehalt im Mischer	Gew. %	15,6	16,2	16,9	12,8	11,5	11,8	7,2
mittlerer Ölgehalt im Abscheider	Gew. %	15,2	19,4	12,7	16,7	9,8	10,5	6,6
mittlerer Ölgehalt im Regenerator	Gew. %	8,9	13,6	9,9	14,0	9,4	4,9	3,4
mittlerer Schleppmittelgehalt im Mischer	Gew. %	11,3	14,1	14,6	11,9	15,5	14,0	7,8
mittlerer Schleppmittelgehalt im Abscheider	Gew. %	13,5	14,6	14,7	11,2	14,2	15,6	7,1
mittlerer Schleppmittelgehalt im Regenerator	Gew. %	12,1	14,4	14,7	11,2	14,2	15,2	9,2
mittlere Dichte der Fluidphase zwischen Mischer und Abscheider	g/cm ³	0,479	0,549	0,515	0,510	0,487	0,488	0,463
extrahierte Ölmenge	g	533	549	340	413	430	460	364
Ausbeute	%	77,2	77,1	51	64,9	65,0	72,0	75
Masse des Extraktionsrückstandes	g	387	402	558	433	443	388	279
Feststoffgehalt des Extraktionsrückstandes	gew. %	59,3	59,3	41,5	48,8	48,0	54,3	56,5

Versuch-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
mittlerer Volumenstrom des Kreisgases	l/h 2,4	1,15	1,3	4,1	4,1	2,2	1,4	3,6
mittlere Verweilzeit des Kreisgases im Mischer	min 17,8	40	29,8	10	8	22,3	30	14,6
mittlere Anzahl der Gasphasenumwälzungen im Mischer	22	16,5	13	39	48,5	17,5	13,1	22,6
umgepumpte Menge an Fluidphase	l 15,6	12,7	8,5	26,7	26,7	14,3	9,1	19,8
mittlere Beladung der Fluidphase	g/l 34,2	43,2	40,2	15,5	16,1	32,2	36,3	18,4
Raumzeit-Ausbeute, bezogen auf das Volumen des Mischers	g/lh 52,9	32,2	33,7	41,0	42,7	45,7	32,8	42,7
Querschnittsbelastung	g/cm ² h 2	1,23	1,29	1,56	1,63	1,74	1,25	1,63
Toluolgehalt des Produktes	Gew. % 8,0	6,8	6,8	= 0	1,4	3,6	3,6	3,0

Tab. 3 Vollständige Tabelle der Versuchsergebnisse

Anhang Teil A II

Halbkontinuierliche Extraktion von Schieferöl mit reinem überkritischem Propan

Bei diesem Versuch war im Anfahrzustand reines Propan in Abscheider und Regenerator enthalten.

Die Versuchsdaten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Von 385 g Extrakt entfielen auf den Abscheider 149 g, auf den Regenerator 236 g.

In den Abscheider waren von 309 g eingesetzter Kalklösung 40 g mitgerissen worden.

Aufgrund einer Versuchsstörung erfolgte die Versuchsauswertung nur bis zu einer Zeit von 8,17 h. Nach Beseitigung dieser Störung wurde noch bis zur 10. Stunde weiterextrahiert. Hierbei war jedoch nur noch das Molekulargewicht des erzeugten Produkts von Interesse.

Aus dem Regenerator wurde alle zwei Stunden die Flüssigphase entnommen. Dabei fiel der Druck von 150 bar anfangs auf 135 bar, später nur noch auf 140-145 bar ab. Der Druckausgleich wurde mit reinem Propan wiederhergestellt.

Tabelle 4: Versuchsergebnisse

Art des Verfahrens: Isobar

Einsatzprodukt: Schieferöl

Schleppmittel: kein Fremdschleppmittel

Extraktionsmittel: überkritisches Propan

Aufschlämmittel: 309 g Kalklösung (3 Gew.%)

Volumen des Mischers: 1550 cm³

Volumen des Abscheiders: 1800 cm³

Volumen des Regenerators: 800 cm³ (keram. Raschigringe)

Rührerdrehzahl im Mischer: ca. 120 Upm

Druck im Mischer: 150 bar

Druck im Abscheider: 150 bar

Druck im Regenerator: 150 bar

Temperatur im Mischer: 120 °C

Temperatur im Abscheider: 120 °C
 Temperatur im Regenerator: 245 °C
 Masse des eingesetzten Schieferöls im Mischer: 880 g
 Feststoffgehalt des eingesetzten Schieferöls: 27,5 Gew. %
 Masse des eingesetzten reinen Feststoffs: 242 g
 eingesetzte Ölmenge: 638 g
 Massenverhältnis Aufschlammmittel/reiner Feststoff: 1,3
 Versuchsdauer: 8,17 h
 mittlerer Ölgehalt im Mischer: 19,6 Gew. %
 mittlerer Ölgehalt im Abscheider: 19,6 Gew. %
 mittlerer Ölgehalt im Regenerator: 15,5 Gew. %
 mittlere Dichte der Fluidphase zwischen Mischer und Abscheider: 0,6 g/cm³
 extrahierte Ölmenge: 385 g
 Ausbeute: 60,3 %
 Masse des Extraktionsrückstandes: 497 g
 Feststoffgehalt des Extraktionsrückstandes: 48,9 Gew. %
 mittlerer Volumenstrom des Kreisgases: 1,4 l/h
 mittlere Verweilzeit des Kreisgases im Mischer: 27 min
 mittlere Anzahl der Gasphasenumwälzungen im Mischer: 17,7
 umgepumpte Menge an Fluidphase: 11,4 l
 Mittlere Beladung der Fluidphase: 33,8 g/l
 Raumzeit-Ausbeute: 30,4 g/lh
 Querschnittsbelastung: 1,16 g/cm²h

In Tabelle 5 sind die in den Zeitintervallen erzeugten Ölmengen wiedergegeben:

Zeitintervall	h	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10
extrahierte Ölmenge	g	95	70	41	30	Gasphase
Molekulargewicht	g/mol	330	309	279	257	243

Tab. 5 Produktrate und Fraktionierung des Öls während der Extraktion

Abb. 66 zeigt die Produktfraktionierung während der Extraktion.

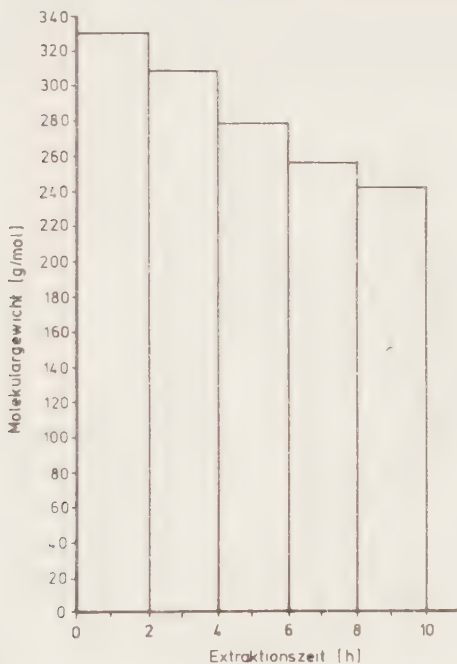


Abb. 66 Fraktionierung des Öls während der Extraktion

Zuerst werden die schwererflüchtigen Anteile des Öls im Regenerator kondensiert. Die leichten Ölfractionen bleiben zunächst im regenerierten Kreisgas gelöst. Wenn infolge gleichbleibender Selektivität des Extraktionsmittels größere Mengen an schwererflüchtigem Material extrahiert sind, hat sich die Gesamtzusammensetzung des Extraktionsrückstandes so weit verändert und die Stoffaustauschfläche so weit vermindert, daß auch leichterflüchtige Anteile kondensieren.

Es ist zu vermuten, daß sich polare Substanzen im Schieferöl

wie z. B. Heterocyclen, aber auch schwere kondensierte Aromaten schlecht im Extraktionsmittel lösen. Der Verlauf der Ölkonzentrationen in den Gasphasen der Druckbehälter ist in Abb. 67, der Verlauf der Dichte der Fluidphase unter Lösebedingungen in Abb. 68 dargestellt.

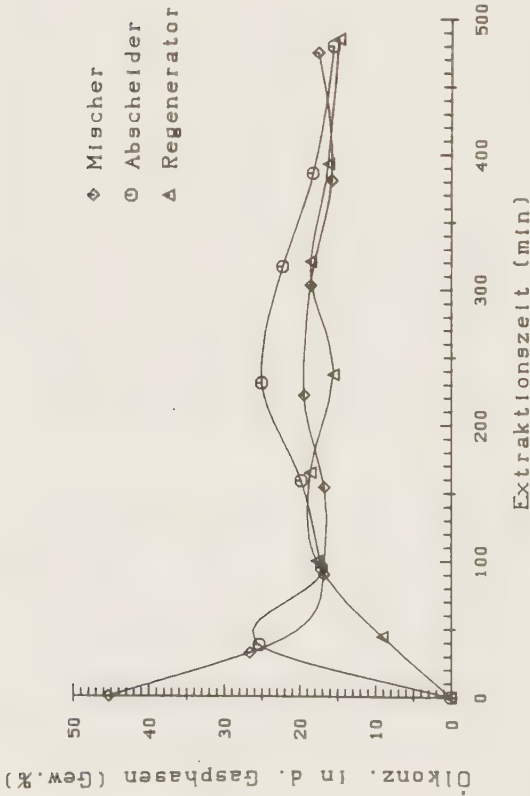


Abb. 67 Verläufe der Ölkonzentrationen in den Druckbehältern der Extraktionsanlage mit der Extraktionszeit

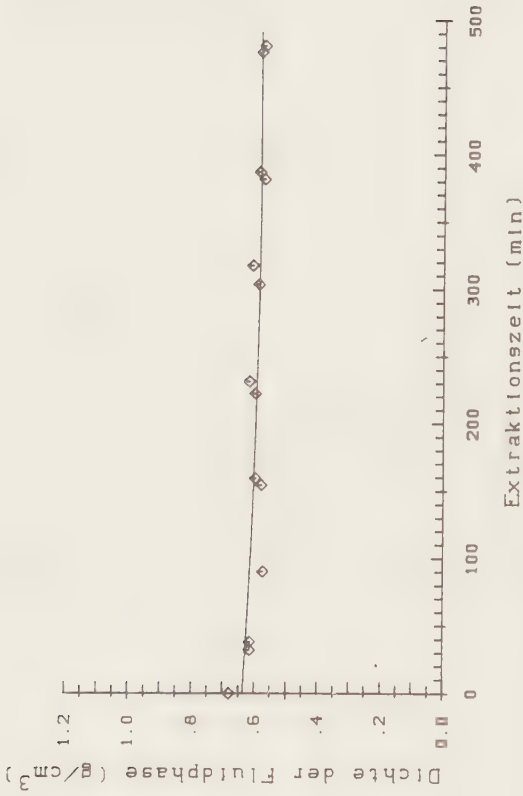


Abb. 68 Dichte der Fluidphase zwischen Mischer und Abscheider
in Abhängigkeit von der Extraktionszeit

Anhang Teil A III

Beispiel für die Ermittlung der Zusammensetzung einer Probe aus dem Regenerator:

Gemessenes Gasvolumen: 980 cm³

Masse des leeren Probenahmegefäßes für Öl : 329,2270 g

Masse des gefüllten Probenahmegefäßes für Öl : 329,6210 g

Masse der Ölprobe : 0,3940 g

Masse des leeren Probenahmegefäßes für Toluol : 327,5361 g

Masse des gefüllten Probenahmegefäßes
für Toluol : 327,8875 g

Masse der Toluolprobe : 0,3514 g

Dichte des Propans bei 745 Torr und 25 °C: 1,78 g/l

Damit ergibt sich für das ternäre System:

Komponente	Masse	Konzentration
Propan: 0,98 l · 1,78 g/l =	1,74 g	70,0 Gew.%
Toluol:	0,3514 g	14,1 Gew.%
Öl:	0,3940 g	15,9 Gew.%

Anhang Teil A IV

Im folgenden sind im Rahmen dieser Arbeit vermessene Phasengleichgewichte des pseudoternären Systems Schieferöl-Schleppmittel-überkritisches Gas dargestellt.

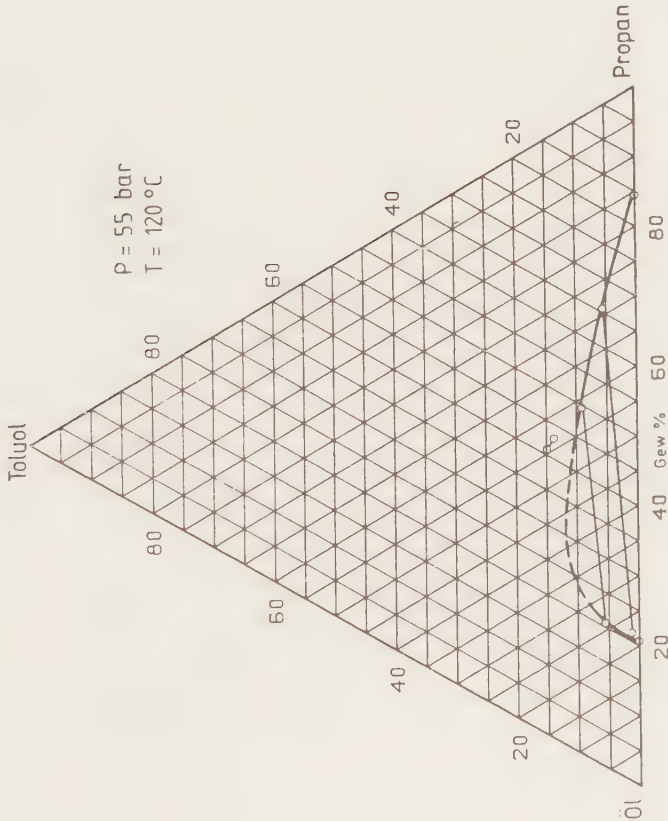


Abb. 69 Phasengleichgewicht des Systems Öl ($\overline{M}_G = 276 \text{ g/mol}$)-Toluol-Propan bei 55 bar und 120 °C /64/

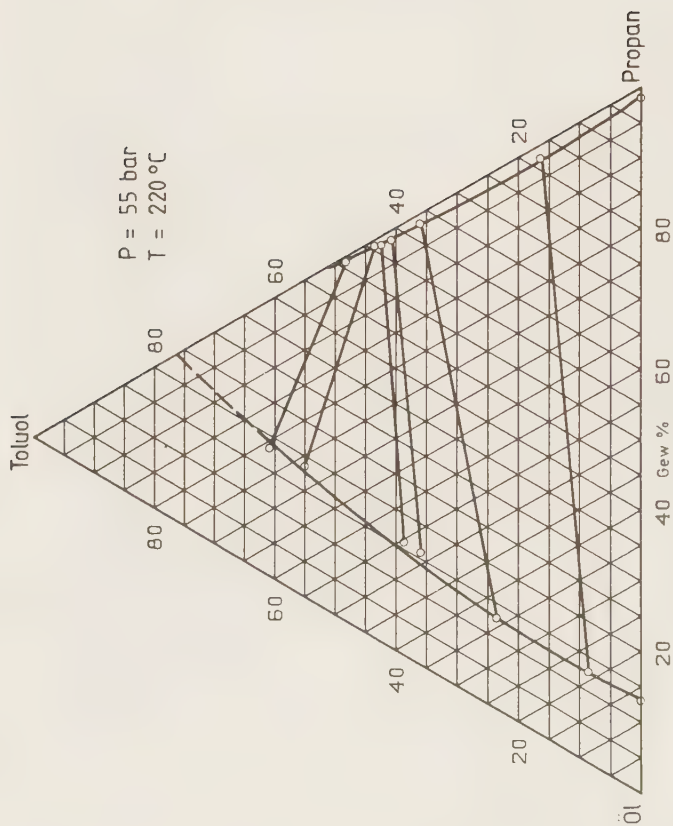


Abb. 70 Phasengleichgewicht des Systems Öl ($\overline{M}_U = 276 \text{ g/mol}$)-Toluol-Propan bei 55 bar und 220 °C

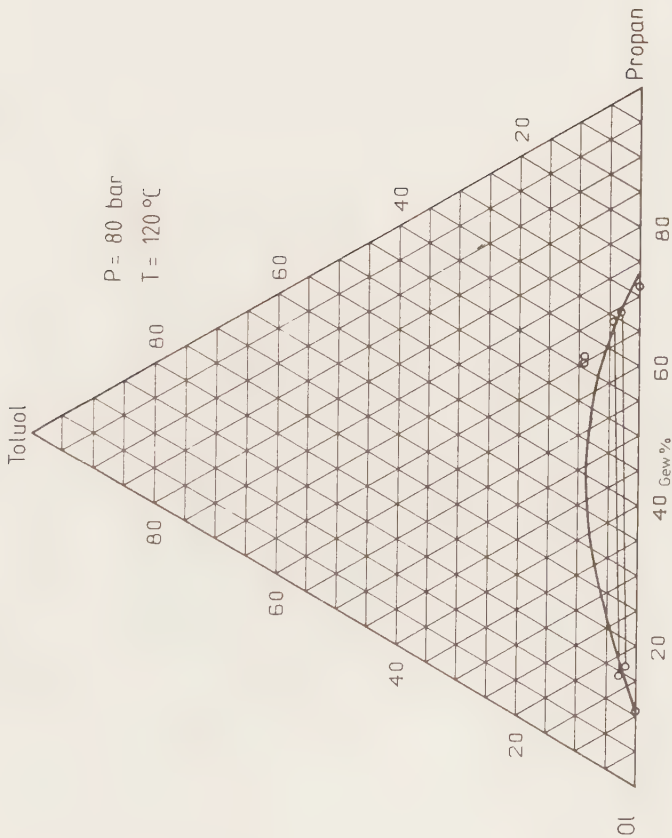


Abb. 71 Phasengleichgewicht des Systems. Öl ($\overline{M}_G = 285 \text{ g/mol}$)-Toluol-Propan bei 80 bar und 120 °C

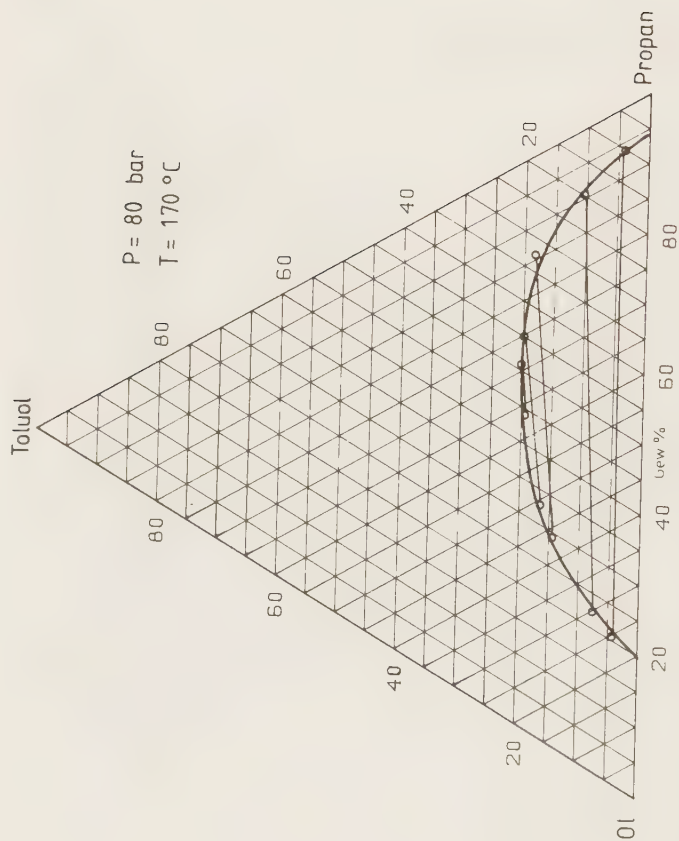


Abb. 72 Phasengleichgewicht des Systems Öl ($\overline{MG}=285$ g/mol)-Toluol-Propan bei
80 bar und 170 °C /65/

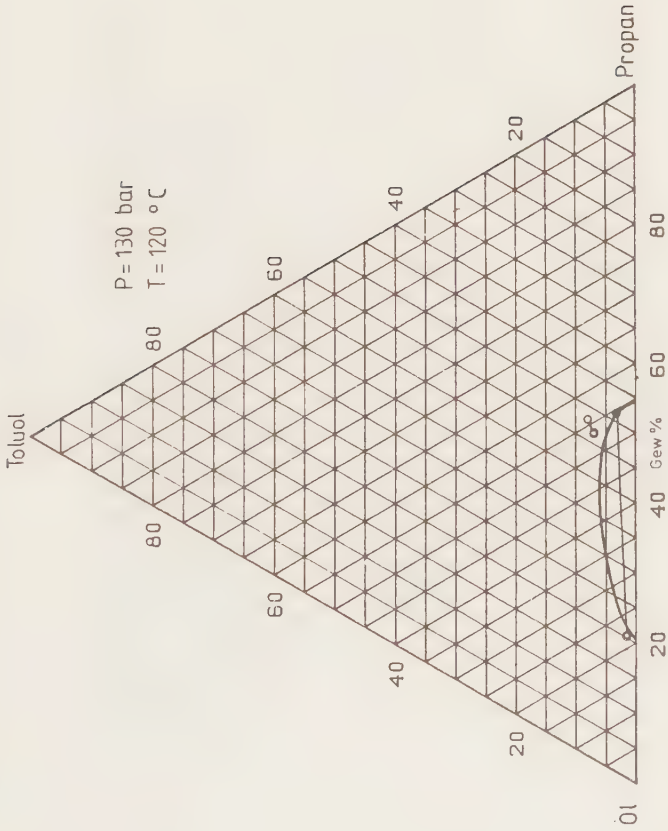


Abb. 73 Phasengleichgewicht des Systems Öl ($\overline{M}_G=276$ g/mol)-Toluol-Propan bei 130 bar und 120 °C /66/

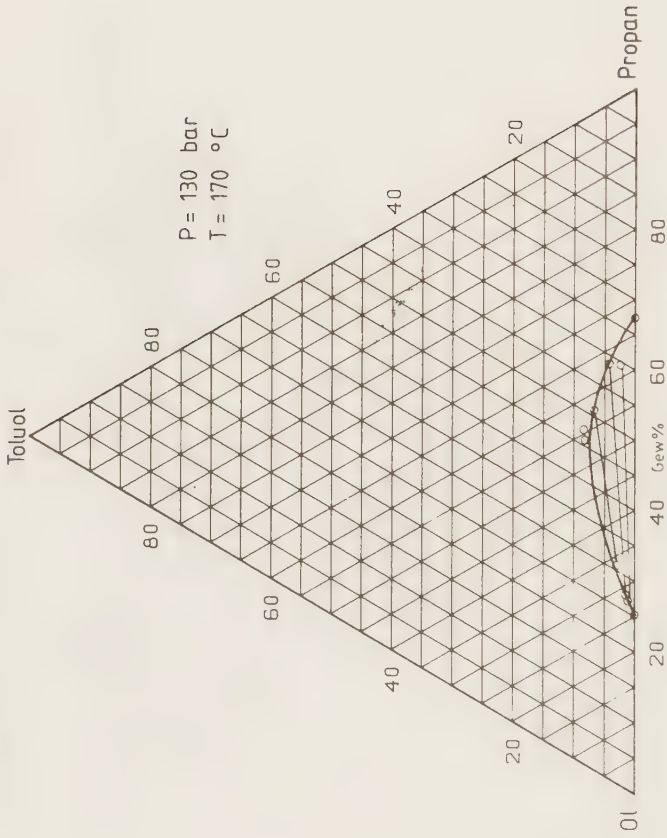


Abb. 74 Phasengleichgewicht des Systems Öl ($M_G = 276 \text{ g/mol}$.)-Toluol-Propan bei 130 bar und 170 °C

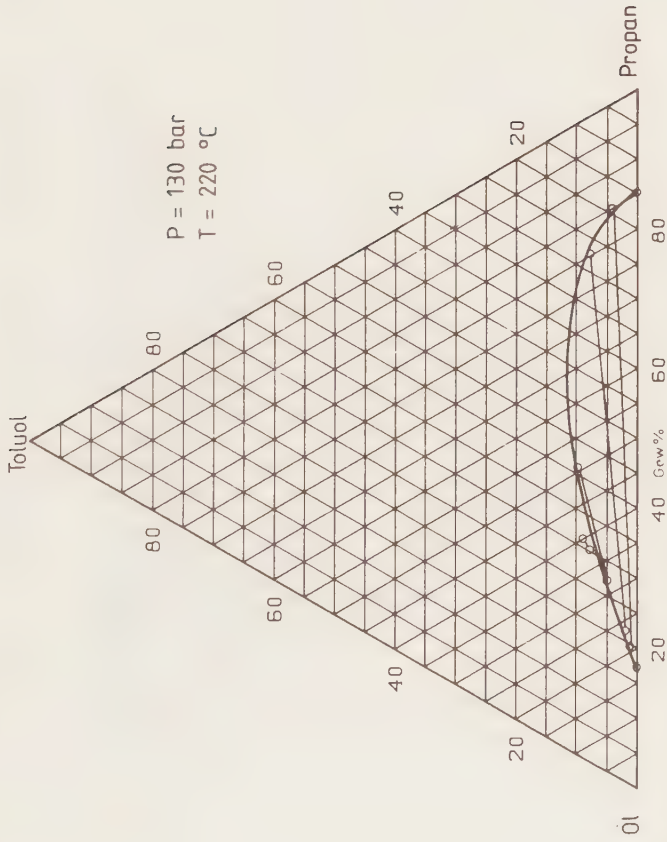


Abb. 75 Phasengleichgewicht des Systems Öl ($\overline{MG}=276$ g/mol)-Toluol-Propan bei 130 bar und 220 °C

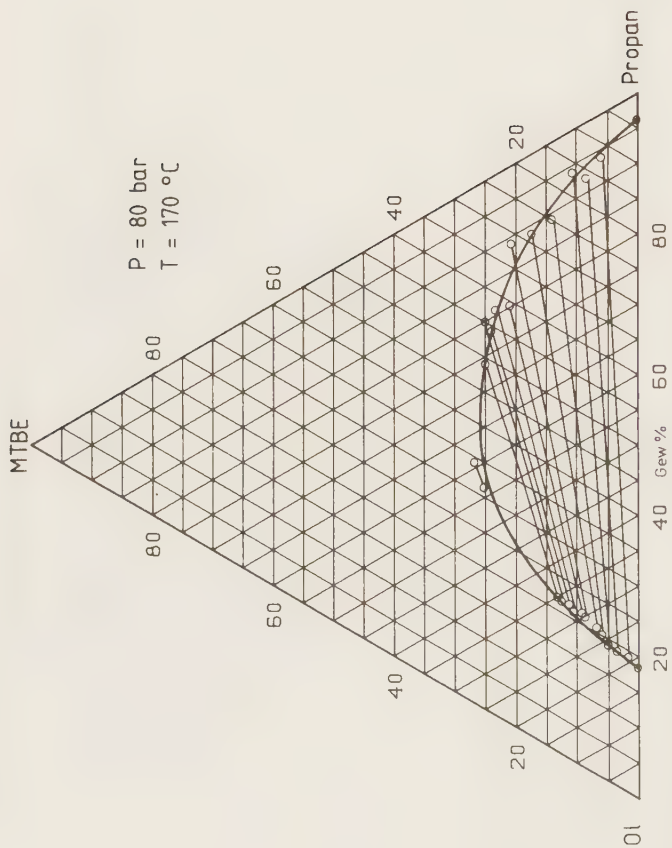


Abb. 76 Phasengleichgewicht des Systems Öl ($M_G=276$ g/mol)-Methy-tertiär-butyläther-Propan bei 80 bar und 170 °C /67/

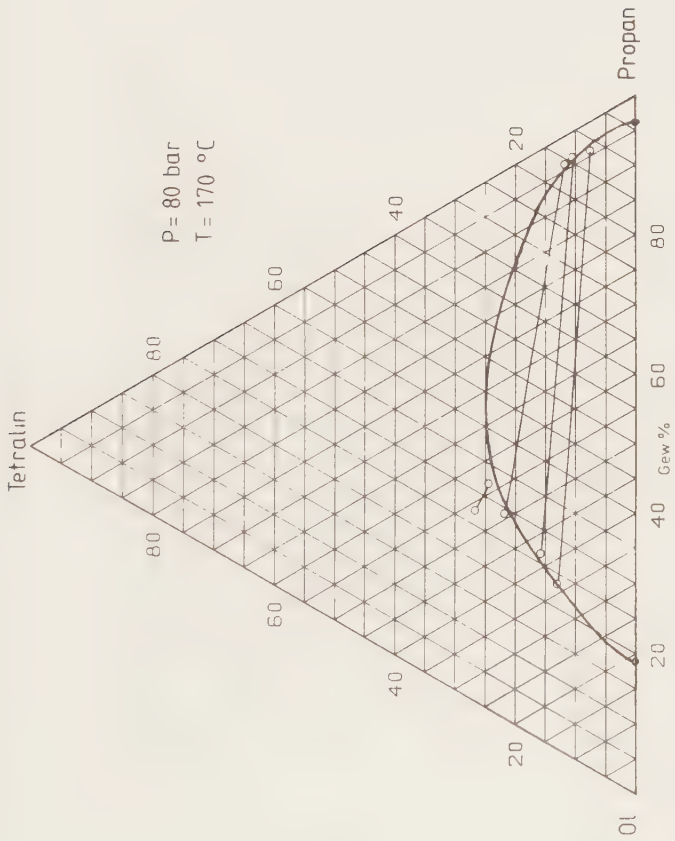
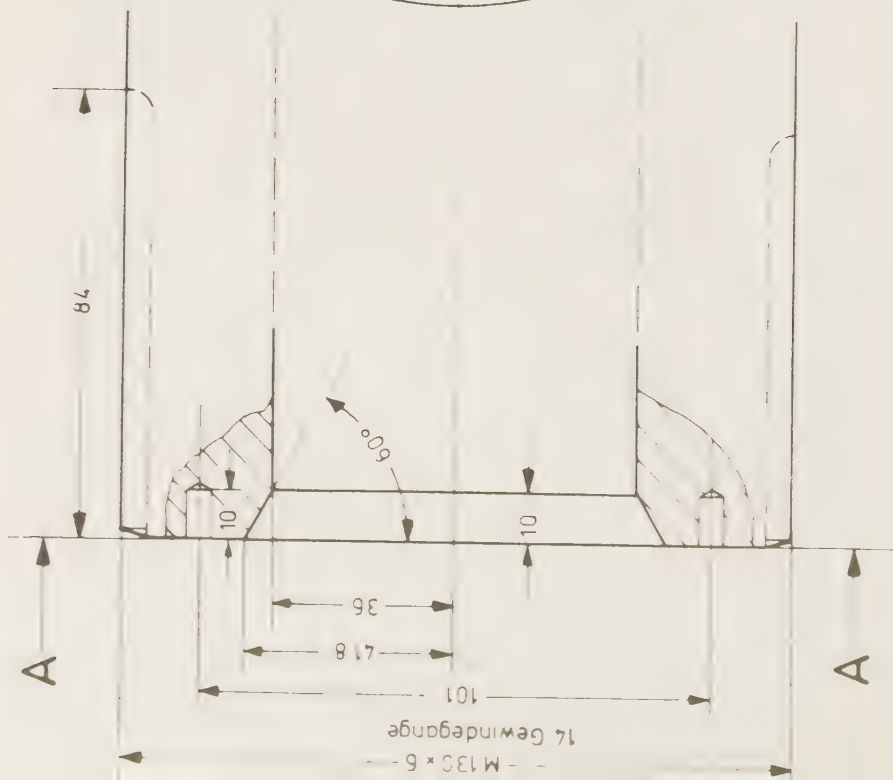


Abb. 77 Phasengleichgewicht des Systems Öl ($\overline{MG}=276$ g/mol)-Tetralin-Propan bei 80 bar und 170 °C

Anhang Teil A V

Konstruktionszeichnungen der Autoklaven

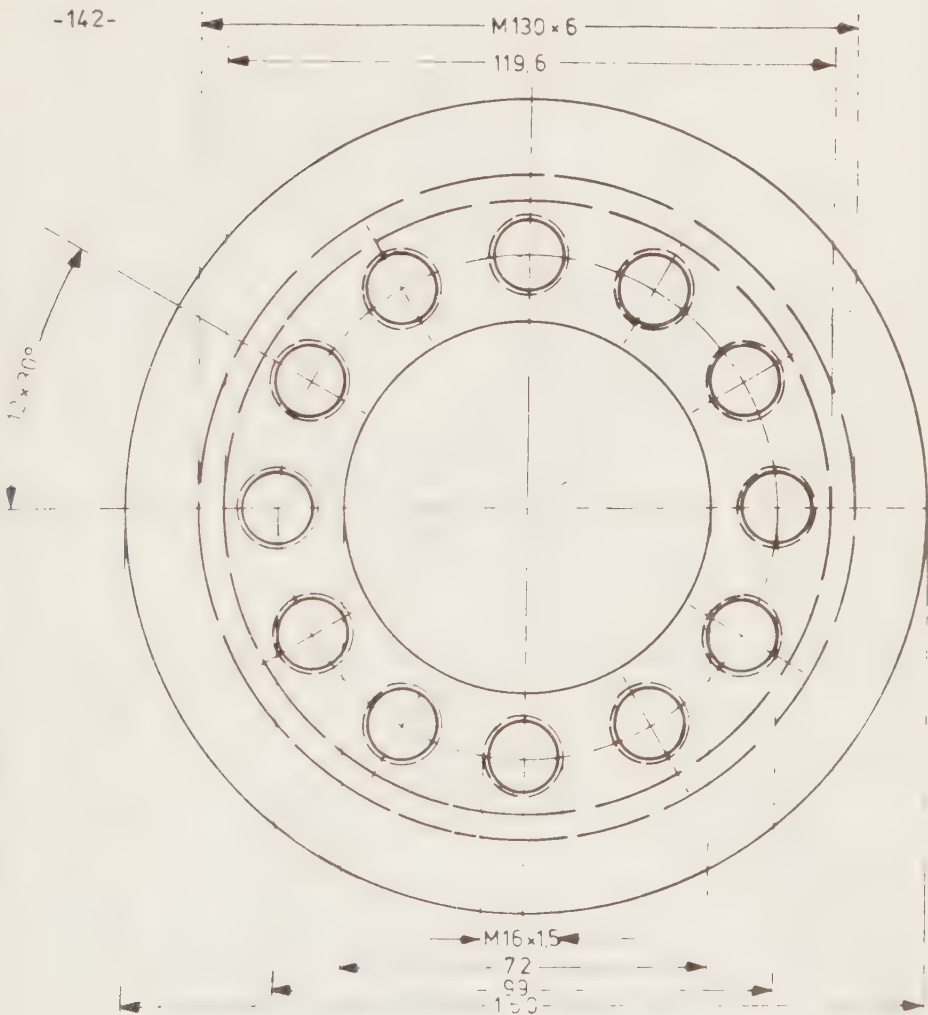


Preßpassung für
Stift $\varnothing 5 \times 20$

Schnitt A-A

Druckrohr

-142-

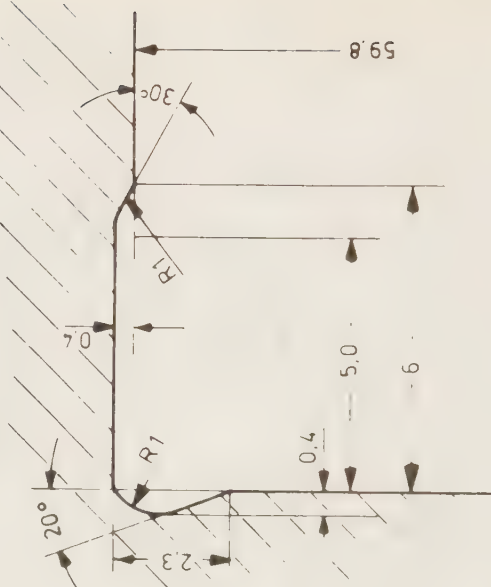
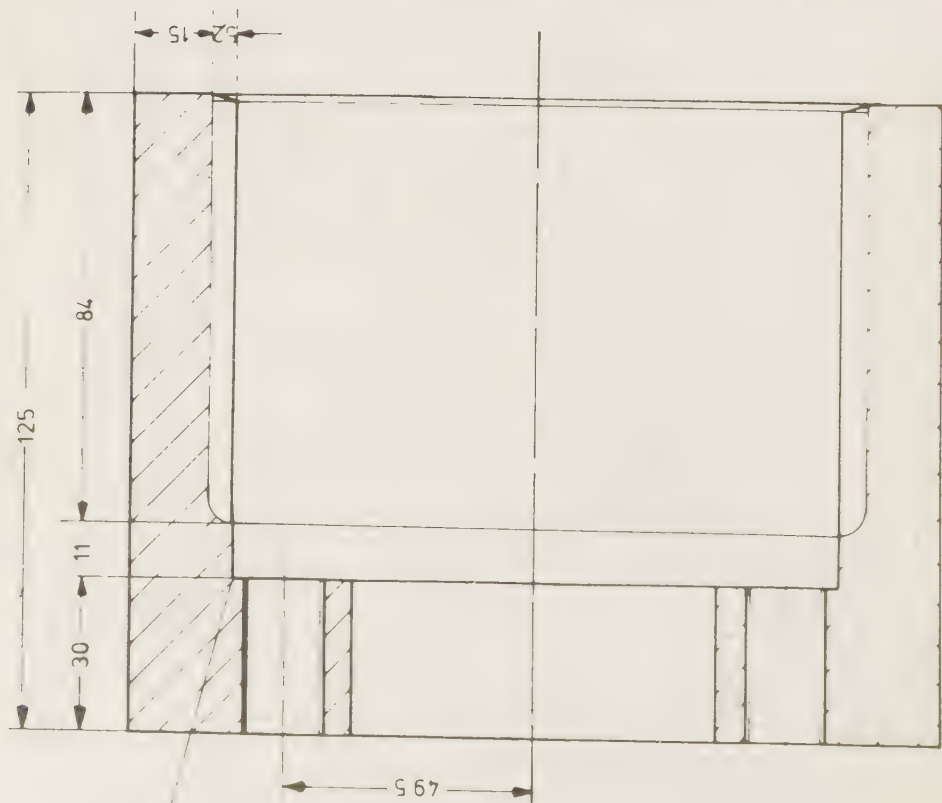


Überwurfmutter

Überwurfmutter

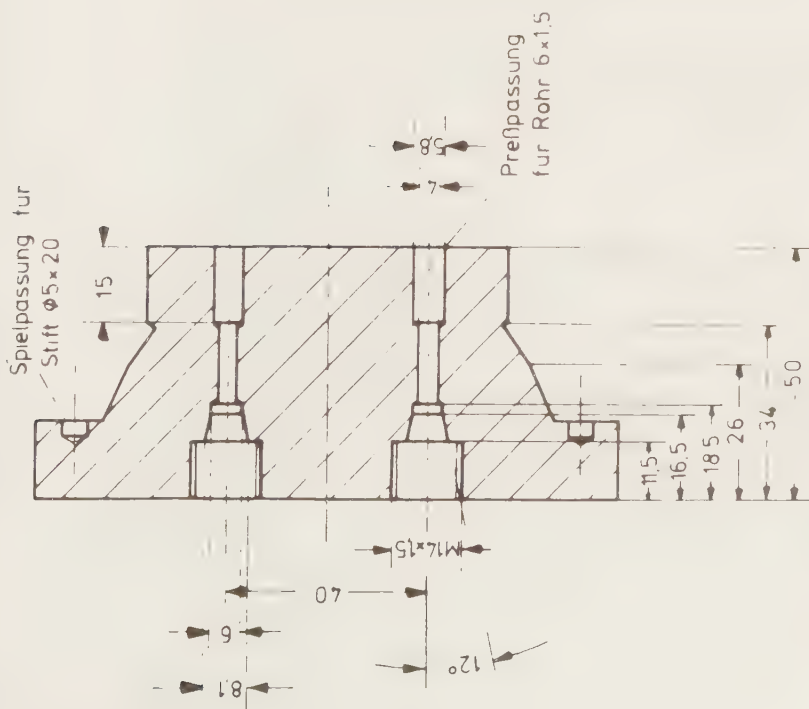
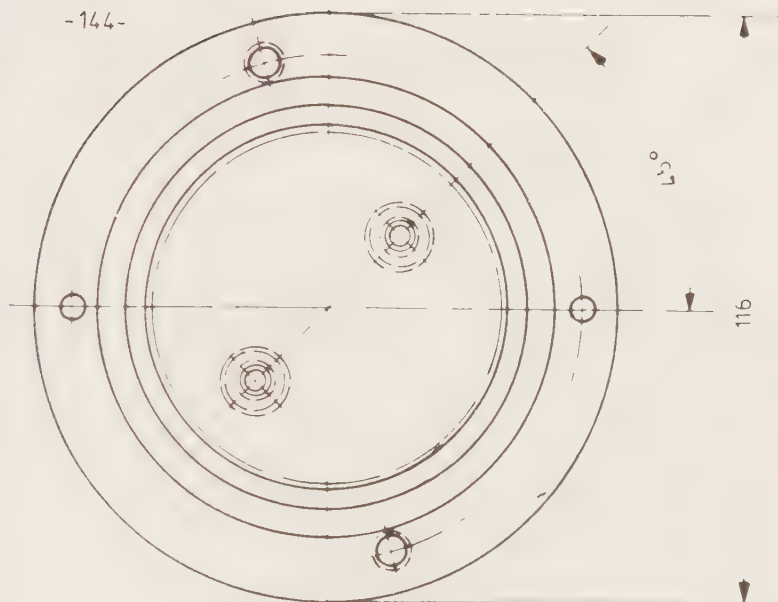
Einzelheit 1

-143-



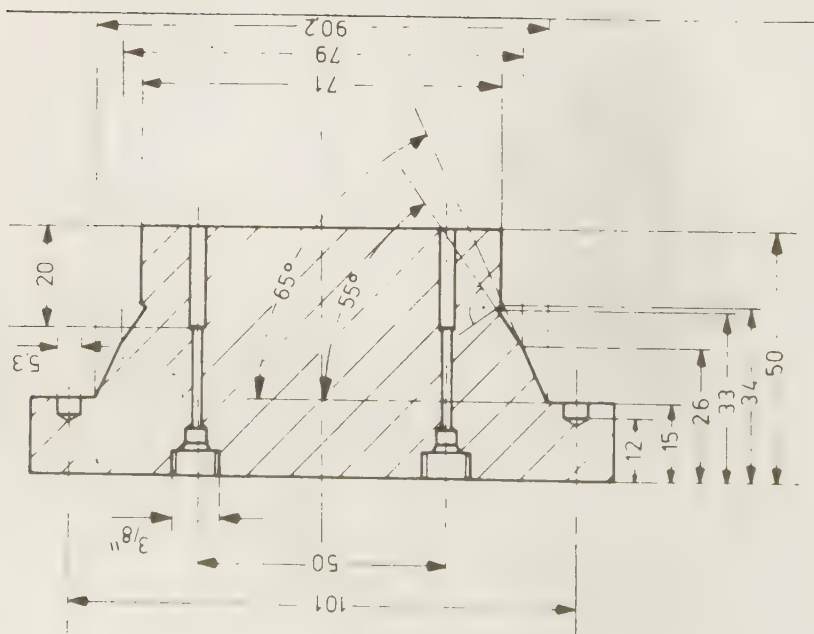
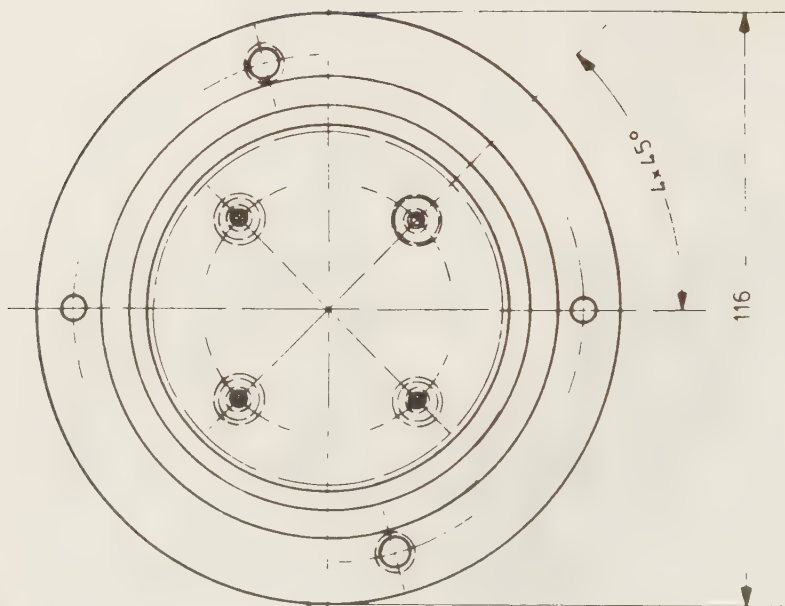
Maßstab 10 1

Innenfreistich B6 x 0.4 DIN 509



Deckel 1

- 145 -



Deckel 2

Anhang Teil A VI

```

PROGRAM INTGRL(DATEN,ERG,OUTPUT,TAPE1=DATEN,
&TAPE2=ERG,TAPE6=OUTPUT)
REAL T(101),Y(101),MGES,MFL,MGAS,MGEL,MSM,C(4),
&W(7)
INTEGER ITEXT(2)
COMMON/BLOCK/CC(4,4)
NR=1
NW=2
READ(NR,1500) INUM
READ(NR,1000) MGES,VD,MFL,MGAS,MGEL,MSM,
&(ITEXT(I),I=1,2)
DX=VD/300.
NN=7
IF(MSM.EQ.O.) NN=4
DO 200 I=1,NN
N=0
DO 100 J=1,101
READ(NR,1000) T(J),Y(J)
IF(T(J).EQ.O..AND.Y(J).EQ.O.) GOTO 150
N=N+1
100 CONTINUE
150 CONTINUE
K=I
CALL INT(T,Y,N,K,DX,VAL,C)
W(I)=VAL/VD*100.
IF(I.GT.4) GOTO 200
DO 180 L=1,4
CC(I,L)=C(L)
180 CONTINUE
200 CONTINUE
W(4)=W(4)/100.
WRITE(NW,2000) INUM
WRITE(NW,2100) W(1)
WRITE(NW,2200) W(2)
WRITE(NW,2300) W(3)
WRITE(NW,2400) W(4)
IF(NN.EQ.4) GOTO 250
WRITE(NW,2450) (ITEXT(I),I=1,2)

WRITE(NW,2500) W(5)
WRITE(NW,2600) W(6)
WRITE(NW,2700) W(7)
CONTINUE
A=(MFL+MGEL+MSM)/VD*60.
D=W(3)*VD/6000.
E=O.
Z=O.
F1=CC(4,1)*CC(1,1)
DO 300 I=1,300
Z=Z+DX
FD=O.
FC=O.
DO 320 J=1,4
FD=FD+CC(4,J)*Z**(J-1)
FC=FC+CC(1,J)*Z**(J-1)
CONTINUE

```

```

F=ABS(PD*FC)
E=E+(F1+F)/2.*DX
F1=F
CONTINUE
E=E/60.
CALL INT1(DX,B,C1)
B=B/60.
C1=C1/60.
V2=(MFL-A*D)/(B-C1)
V1=(MGES+V2*C1-A*D)/E
WRITE(NW,3000)
WRITE(NW,3050) VD,MGES,MFL,MGAS,MGEL,MSM
WRITE(NW,3100) A
WRITE(NW,3200) B
WRITE(NW,3300) C1
WRITE(NW,3400) D
WRITE(NW,3500) E
WRITE(NW,3600) V1
WRITE(NW,3700) V2
REWIND NR
REWIND NW

STOP
1000 FORMAT(6F10.3,2A10)
1500 FORMAT(A10)
2000 FORMAT(1H,"HALBKONTINUIERLICHER VERSUCH NR. "
&,A10//1H,
&"A U S W E R T U N G"//)
2100 FORMAT(/1H,"MITTLERER OELGEHALT IM MISCHER ="
&,F5.1," GEW.%" )
2200 FORMAT(/1H,"MITTLERER OELGEHALT IM ABSCHIEDER ="
&,F5.1," GEW.%" )
2300 FORMAT(/1H,"MITTLERER OELGEHALT"
&"IM REGENERATOR =",F5.1," GEW.%" )
2400 FORMAT(/1H,"MITTLERE DICHTER =",F7.3," G/CM3"//)
2450 FORMAT(/1H,"SCHLEPPMITTEL IST ",2A10/)
2500 FORMAT(/1H,"MITTLERER SM-GEHALT IM MISCHER ="
&,F5.1," GEW.%" )
2600 FORMAT(/1H,"MITTLERER SM-GEHALT IM ABSCHIEDER ="
&,F5.1," GEW.%" )
2700 FORMAT(/1H,"MITTLERER SM-GEHALT"
&"IM REGENERATOR =",F5.1," GEW.%" )
3000 FORMAT(/1H,"VOLUMENSTROMRECHNUNG"/)
3050 FORMAT(1H,"VERSUCHSDAUER =",F6.0," MIN"/
&1H,"MASSE OEL,GESAMT =",F7.1," G"/
&1H,"MASSE OEL,FLUESSIG =",F7.1," G"/
&1H,"MASSE OEL,GAS =",F7.1," G"/
&1H,"MASSE GAS,GELOEST =",F7.1," G"/
&1H,"MASSE SCHLEPPMITTEL,GELOEST =",F7.1," G"//)
3100 FORMAT(1H,"A = (MFL+MGEL+MSM)/VD(H) =",F7.2/)
3200 FORMAT(1H,"B = D1(C2)*INT(C2(T)DT)/60MIN ="
&,F8.4/)
3300 FORMAT(1H,"C = D1(C2)*INT(C3(T)DT)/60MIN ="
&,F8.4/)
3400 FORMAT(1H,"D = INT(C3(T)DT)/60MIN =",F8.4/)
3500 FORMAT(1H,"E = D1(C1)*INT(C1(T)DT)/60MIN ="
&,F8.4/)
3600 FORMAT(1H,"VOLUMENSTROM V1 =",F6.0," CM3/H"/)
3700 FORMAT(1H,"VOLUMENSTROM V2 =",F6.0," CM3/H")
END

```

```

SUBROUTINE INT(X,Y,N,K,DX,VAL,C)
REAL X(101),Y(101),C(4)
IF(K.EQ.4.OR.N.EQ.3) GOTO 50
IF(N.GT.4) GOTO 20
N=N+1
X(N)=X(N-1)
Y(N)=Y(N-1)
20  CONTINUE
MAX=4
CALL LSO(N,X,Y,MAX,C)
GOTO 80
50  CONTINUE
MAX=3
CALL PARLSQ(X,Y,N,C,VAR)
C(4)=0.
80  CONTINUE
VAL=0.
Z=0.
F1=C(1)
DO 100 I=1,300
Z=Z+DX
F=0.
DO 200 J=1,MAX
F=F+C(J)*Z**(J-1)
200 CONTINUE
F=ABS(F)
VAL=VAL+(F1+F)/2.*DX
F1=F
100 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE INT1(DX,B,C)
COMMON/BLOCK/CC(4,4)
X=0.
CALL NULL(CC(2,1),X)
FD1=0.
DO 100 I=1,4
FD1=FD1+CC(4,I)*X**(I-1)
100 CONTINUE
F1=ABS(FD1*CC(2,1))
FF1=ABS(FD1*CC(3,1))
B=0.
C=0.
Z=0.
IFLAG=1
DO 200 I=1,300
Z=Z+DX
110 CONTINUE
FC2=0.
FC3=0.
FD=0.
IF(IFLAG.GT.0) GOTO 130
DO 120 J=1,4
FC2=FC2+CC(2,J)*Z**(J-1)
FC3=FC3+CC(3,J)*Z**(J-1)
FD=FD+CC(4,J)*Z**(J-1)
120 CONTINUE
GOTO 170
130 CONTINUE

```

```

FC1=0.
DO 140 J=1,4
FC1=FC1+CC(1,J)*Z**(J-1)
FC2=FC2+CC(2,J)*Z**(J-1)
FC3=FC3+CC(3,J)*Z**(J-1)
140 CONTINUE
IF(FC2.LT.FC1) GOTO 150
IFLAG=0
GOTO 110
150 CONTINUE
X=Z
CALL NULL(FC2,X)
DO 160 J=1,4
FD=FD+CC(4,J)*X**(J-1)
160 CONTINUE
170 CONTINUE
F=ABS(FD*FC2)
FF=ABS(FD*FC3)
B=B+(F1+F)/2.*DX
C=C+(FF1+FF)/2.*DX
F1=F
FF1=FF
200 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE NULL(WF,X)
COMMON/PLOCK/CC(4,4)
FF(Z)=CC(1,1)+CC(1,2)*Z+CC(1,3)*Z**2+
&CC(1,4)*Z**3-WF
FFS(Z)=CC(1,2)+2.*CC(1,3)*Z+3.*CC(1,4)*Z**2
DO 100 I=1,100
X1=X-FF(X)/FFS(X)
IF(ABS(X1-X).LT.0.005) GOTO 200
X=X1
100 CONTINUE
200 CONTINUE
X=X1
RETURN
END
END OF FILE

```


Lebenslauf

Name : Dieter Stützer

geboren am : 6. Juni 1952

in : Zirndorf (kreis Fürth/Bay.)

Konfession : evangelisch

Familienstand : ledig

Staatsangehörigkeit : deutsch

Schulbildung : 1958 - 1963 Volksschule Zirndorf

 1963 - 1969 Hardenberg-Gymnasium Fürth,
 Math.-Naturwiss. Zweig

 1969 Mittlere Reife

Berufsausbildung : 1969 - 1970 Lehre als Chemielaborant bei
 AEG-Telefunken, Nürnberg

 : 1970 - 1971 Zwölfte Klasse der Staatlichen
 Fachoberschule Fürth

 1971 Beginn des Studiums der Technischen
 Chemie an der Fachhochschule
 Nürnberg

 1974 Vier Monate Industriepraktikum
 bei BASF, Ludwigshafen

 1975 Abschluß als Ing. (grad.)

 Beginn des Studiums des
 Chemie-Ingenieurwesens an der
 Universität Erlangen

 1976 Diplom-Vorprüfung;
 Entscheidung über Abschlußrichtung
 "Technische Chemie"

 1977 erster Teil der Diplom-Ingenieur-
 Hauptprüfung

 1978 zweiter Teil der Diplom-Ingenieur-
 Hauptprüfung

 1978/79 Diplomarbeit über das Thema:
 "Entwurf, Bau und Inbetriebnahme
 von Praktikums-Versuchsständen" am
 Institut für Strömungslehre

 während des Studiums insgesamt elf
 Monate als studentische Hilfskraft
 am Institut für Strömungslehre
 beschäftigt;

seit April 1979 Promotion am Lehrstuhl für
 Technische Chemie

